

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik

***Bewertung von elektrischen Isolierstoffen  
für Bordnetze von Fahrzeugen mit  
elektrifiziertem Antrieb***

Alexander Haas

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik  
der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. H. G. Herzog

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.- Prof. Dr.-Ing. J. S. Kindersberger

2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. K. Stimper,

Universität der Bundeswehr München

Die Dissertation wurde am 30.03.2010 bei der Technischen Universität München eingereicht  
und durch die Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik am 06.12.2010  
angenommen.



---

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>Kapitel 1: Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>Kapitel 2: Erkenntnisstand</b> .....	<b>4</b>
2.1    Alterung unter ausgewählten Belastungen.....	4
2.2    Hochtemperatur-Isolierwerkstoffe.....	17
2.3    Mischung von Dielektrika.....	26
<b>Kapitel 3: Versuchstechnik</b> .....	<b>31</b>
3.1    Allgemeines .....	31
3.2    Thermische Analyse.....	32
3.3    Künstliche Alterung.....	47
3.4    Eigenschaften von Isolierwerkstoffen.....	50
<b>Kapitel 4: Versuchsergebnisse</b> .....	<b>57</b>
4.1    Eigenschaften nach thermischer Belastung .....	57
4.2    Eigenschaften nach Medienlagerung .....	64
<b>Kapitel 5: Thermische Analyse</b> .....	<b>72</b>

---

5.1	Thermische Belastung.....	72
5.2	Medienlagerung .....	83
5.3	Oxidative Induktionszeit.....	95
<b>Kapitel 6: Zusammenfassung.....</b>		<b>104</b>
<b>FORMELZEICHEN.....</b>		<b>106</b>
<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>		<b>108</b>
<b>NORMENVERZEICHNIS.....</b>		<b>117</b>

---

# Kapitel 1: Einleitung

## *Motivation*

Im Zuge der Elektrifizierung von Kraftfahrzeugen gewinnen vor allem Isolierwerkstoffe für Hochspannungsanwendungen in der Automobilindustrie zunehmend an Bedeutung. Für das Hochvolt-Bordnetz eines Fahrzeugs mit teilelektrischem Antrieb ist eine geschirmte Leitung mit polymerer Isolierung vorgesehen, welche eine Spannung von bis zu 1000 V in Gleich- oder Wechselspannung gegenüber dem geerdeten Schirm trägt. Dieses Arbeitsfeld ist für die Automobilindustrie mit Ausnahme einiger Spezialanwendungen weitgehend neu, weshalb Erfahrungswerte zum Alterungsverhalten der Isolierwerkstoffe unter den speziellen Gegebenheiten im Kraftfahrzeug kaum vorliegen. Insbesondere elektrische Werkstoffeigenschaften spielten bislang nur eine untergeordnete Rolle in der Werkstoffauswahl.

## *Problemstellung*

Die verfügbaren Normen und Firmenstandards zu Leitungen im Kraftfahrzeug bis 600 V AC und DC [ISO 6722] und [GS 95007-1] bis [GS 95007-3] betrachten mit Ausnahme einer Stehspannung und dem spezifischen Durchgangswiderstand keine elektrischen Eigenschaften der Isolierwerkstoffe. Für Werkstoffeigenschaften wie Lichtbogenbeständigkeit und Permittivität sind keine Anforderungen festgelegt. Ebenso ist eine umfassende Untersuchung der Werkstoffalterung aufgrund von thermischer oder chemischer Belastung in diesen Standards nicht vorgesehen. Diese Vorgaben, welche im Zuge der Elektrifizierung von ersten Hybridfahrzeugen entstanden, sind den Anforderungen an einen Isolierstoff für ein Hochvolt-Bordnetz nicht angemessen und daher unzureichend.

Durch das Umfeld im Kraftfahrzeug kann ein kurzzeitiger Kontakt mit Mineralölen in Form von Kraftstoffen oder Schmiermittel nicht ausgeschlossen werden. Allein eine Betrachtung der maximalen Quellung, wie sie bislang durchgeführt wurde, ist nicht ausreichend. Eine chemische Reaktion der Kraftstoffe mit den Polymeren mit Auswirkungen auf die mechanischen und elektrischen Eigenschaften kann nicht ausgeschlossen werden. Dieser Punkt ist auch in der Literatur bislang weitgehend unbehandelt. Über mögliche Auswirkungen des Kontaktes der polymeren Isolierwerkstoffe mit Kraftstoffen auf die elektrischen Eigenschaften der Isolierwerkstoffe liegen kaum Erkenntnisse vor.

### *Vorgehen*

In der vorliegenden Arbeit wurden daher die relevanten Belastungen identifiziert und in ihren Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften untersucht. Als maßgebende Belastungen der Isolierwerkstoffe in einem Hochspannungsbordnetz eines Kraftfahrzeuges wurden zum einen die hohe Dauergebrauchstemperatur und zum anderen der Kontakt mit fahrzeugtypischen Chemikalien identifiziert. Entsprechend den Vorgaben des Forschungsvorhabens der Industriekooperation wurden diese Belastungen an Werkstoffprüflingen in Behandlungen zur beschleunigten Alterung nach [ISO 6722] und [GS 95007-1] nachgebildet.

Die einsetzbaren Isolierwerkstoffe sind in Temperaturklasse E nach [ISO 6722] auszuführen, womit ein Dauergebrauchstemperaturbereich von  $-40^{\circ}\text{C}$  bis  $175^{\circ}\text{C}$  zu gewährleisten ist. Entsprechend erfolgte die Auswahl potentieller Werkstoffe primär anhand der erreichbaren Einsatztemperatur. In Kombination mit weiteren Anforderungen wie Reißfestigkeit, Flexibilität und Wirtschaftlichkeit wurden Werkstoffe aus den drei folgenden Werkstoffgruppen ausgewählt: strahlenvernetzte Polyolefine, Silikon-Elastomere und Fluorpolymere. Von den industriellen Forschungspartnern wurden zu jeder Werkstoffgruppe mehrere Prüflinge als Platten und Leitungsisolierung von zum Teil verschiedenen Herstellern zur Verfügung gestellt. Anhand dieser Prüflinge wurde die Alterung der Werkstoffe durch die von den Firmenstandards gegebenen Belastungen in der Veränderung von elektrischen und mechanischen Werkstoffparametern untersucht.

Die isolierte Betrachtung von Werkstoffparametern mit fortschreitender Belastung ist allerdings nicht ausreichend, um Rückschlüsse auf die einer Veränderung zu Grunde liegenden physikalischen und chemischen Abläufe im Polymer ziehen zu können. Das Wissen um diese Abläufe ist jedoch notwendig, um eine Unterscheidung zwischen irreversibler, fortschreitender Degradation der Werkstoffe und reversiblen, weniger gravierenden Polymermodifikationen treffen zu können. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher Methoden der thermischen und chemischen Analyse angewendet, um die der spezifischen Alterung

zugrunde liegenden Mechanismen zu identifizieren und einen Zusammenhang mit der Veränderung von Werkstoffparametern herzustellen.

### *Zielsetzung*

Im Rahmen dieser Arbeit soll eine Bewertung von polymeren Isolierstoffen für die Anwendung im Hochvolt-Bordnetz eines Fahrzeugs mit elektrifiziertem Antriebsstrang erfolgen. Dazu sollen die zentralen Belastungsgrößen identifiziert und das Alterungsverhalten ausgewählter Werkstoffe in Versuchsständen zur beschleunigten Alterung untersucht werden. Mit Methoden der thermischen und chemischen Analyse sollen die Alterungsmechanismen der Polymere unter den ausgewählten Belastungen identifiziert werden. Die gewonnenen Erkenntnisse bilden die Entscheidungsgrundlage der Werkstoffbewertung.

---

# Kapitel 2: Erkenntnisstand

## 2.1 Alterung unter ausgewählten Belastungen

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Isolierwerkstoffen für das Hochvolt-Bordnetz eines Fahrzeugs mit elektrifiziertem Antriebsstrang. Es handelt sich dabei um geschirmte Leitungen mit einer Kupferdrahtlitze von 50 mm<sup>2</sup>. Die Isolierung der Mantelkabel besteht aus einer Innenisolierung und dem Außenmantel, welche durch den EMV-Schirm getrennt ist und aus polymeren Isolierwerkstoffen gefertigt ist.

Im Folgenden sollen die Grundlagen der hier relevanten Alterungsformen von Isolierwerkstoffen unter den vorgestellten Belastungen betrachtet werden. Dabei werden die thermische und die chemische Alterung separat voneinander behandelt. Auf eventuelle Zusammenhänge wird an geeigneter Stelle hingewiesen.

### 2.1.1 Thermische und thermisch-oxidative Degradation

Wärme hat auf makromolekulare Stoffe einerseits physikalische, andererseits chemische Auswirkungen. Die physikalische Wirkung der Wärme äußert sich in reversiblen Veränderungen der Eigenschaften. Die Reaktionen sind dabei die Folge thermodynamisch instabiler Zustände [EHR-07], sie äußern sich in Form der Relaxation von Eigenspannungen, Nachkristallisation, Entmischung, Agglomeration oder Weichmacherverlust [DIN 50035]. Im Gegensatz dazu sind chemische Wirkungen durch Änderung von chemischen Bindungen charakterisiert, wodurch sich irreversible Veränderung der Gebrauchseigenschaften ergeben [DOL-78]. In Gegenwart von Sauerstoff kann es zu thermisch-oxidativem Abbau kommen, der mit einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Polymers verbunden ist.

*Thermische Degradation – Pyrolyse*

Thermische Degradation äußert sich maßgeblich, jedoch nicht ausschließlich, in der Spaltung von chemischen Bindungen in der Hauptkette des polymeren Makromoleküls, meist C—C-Ketten, in Folge der Überbeanspruchung intramolekularer Bindungen durch thermische Bewegung. Im Falle der Pyrolyse erfolgt der thermische Abbau unter Ausschluss von Sauerstoff. Die thermisch aktivierten Bindungsbrüche sind statistisch verteilt, somit kann eine Abspaltung von Wasserstoff oder Methylgruppen als auch die Spaltung der Hauptkette auftreten. Man unterscheidet drei grundsätzliche Typen von Spaltungsreaktionen [EHR-07]:

- statistische Kettenspaltung mit Abnahme der Molmasse ohne Bildung von niedermolekularen Verbindungen
- Depolymerisation mit Monomerbildung und langsamer Abnahme der Molmasse
- Abspaltung von Seitengruppen und der Bildung niedermolekularer Verbindungen

Die **Kettenspaltung** ist mit einer raschen Abnahme im Molekulargewicht verbunden. Bei linearen Polymeren kann es nach der Kettenspaltung zu Vernetzungsreaktionen oder Ringbildungen kommen, was wiederum eine Zunahme der Molmasse bewirkt. Die Spaltung der Valenzbindung kann entweder in der Hauptkette oder in der Seitenkette erfolgen. Da in vielen Fällen die Bindungsenergie der Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen der Hauptkette geringer ist als zwischen Hauptkette und Seitengruppe, spielen für die thermische Stabilität vor allem die Bindungsenergien der Hauptkette eine Rolle [HEP-02].

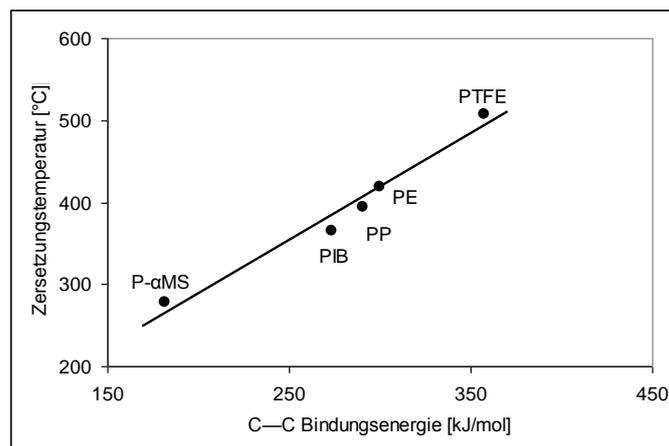


Abbildung 2-1: Zersetzungstemperatur als Funktion der Hauptketten-Bindungsenergie [HEP-02]

Der thermische Abbau ist allerdings nur bei höheren Temperaturen von Bedeutung. Dies ist durch die hohe Aktivierungsenergie thermischer Kettenspaltungen bedingt. Über die

Bindungsenergie der Hauptkette kann ein direkter Zusammenhang zu der zur Spaltung nötigen Temperatur hergestellt werden (Abbildung 2-1).

Ebenso wie die Kettenspaltung ist die **Depolymerisation** eine Funktion der Temperatur. Die thermodynamische Bilanz der Gleichgewichtsreaktion Polymerisation/Depolymerisation stellt sich anhand der Gibbs-Helmholtz-Gleichung wie folgt dar:

$$\Delta G_D = \Delta H_D - T \cdot \Delta S_D \quad (\text{Gl. 2-1})$$

dabei ist  $\Delta G_D$  die freie molare Reaktionsenthalpie, der Energiesaldo der Reaktion.  $\Delta H_D$  ist die molare Reaktionsenthalpie, die die Differenz der Energieinhalte von Produkten und Edukten darstellt und  $\Delta S_D$  die molare Reaktionsentropie, die Differenz der Ordnungsgrade, d.h. Anordnungsmöglichkeiten, von Produkten und Edukten und  $T$  die absolute Temperatur. Die Reaktion läuft stets bevorzugt in Richtung freiwerdender Enthalpie ab.

Im stabilen Polymer ist die freie Reaktionsenthalpie positiv:

$$|\Delta H_D| > |T \cdot \Delta S_D| \quad (\text{Gl. 2-2})$$

und damit

$$\Delta G_D > 0 \quad (\text{Gl. 2-3})$$

Die Reaktion läuft damit in Richtung Polymerisation. Erst mit steigender Temperatur wird die freie Reaktionsenthalpie geringer und wird bei Erreichen der so genannten Ceiling-Temperatur  $\vartheta_C$  negativ. Oberhalb dieser Temperatur läuft die Depolymerisationsreaktion gegenüber der Polymerisationsreaktion bevorzugt ab.

Ein Vergleich der Reaktionsgrößen einiger Polymere erklärt die Unterschiede in deren thermischer Beständigkeit:

Monomer	$-\Delta H_D$ [kJ/mol]	$-\Delta S_D$ [J/(mol·K)]	$\vartheta_C$ [°C]
Propylen	71	124	300
Ethylen	92	137	400
Tetrafluorethylen	193	226	580

Tabelle 2-1: Ceiling-Temperaturen einiger Polymerisationsreaktionen [MEN-02]

Findet ein thermischer Abbau durch Depolymerisation statt, nimmt die Molmasse des Polymers im Vergleich zur Kettenspaltung relativ langsam ab, da immer nur einzelne Moleküle vom Kettenende gelöst werden. Der thermische Abbau durch Depolymerisation folgt über einen weiten Bereich der Gesetzmäßigkeit [MEN-02]:

$$\frac{-d[\ln \bar{m}_w(t)]}{dt} = B \cdot e^{\frac{-A}{R \cdot \vartheta}} \quad (\text{Gl. 2-4})$$

mit  $\bar{m}_w(t)$ : Molekulargewichtsmittel zum Zeitpunkt  $t$ ,  $R$ : allgemeine Gaskonstante und  $A$ ,  $B$ : Stoffkonstanten. Die Abbaureaktion beschleunigt sich damit exponentiell mit der Temperatur.

**Seitengruppenabspaltung** tritt bevorzugt dann auf, wenn die Bindungsenergie der Bindung zwischen den C-Atomen der Hauptkette und der Seitengruppe geringer als die der C—C-Bindungen der Hauptkette ist. Die Bindungsenergie hängt dabei nicht nur von den Atomen ab, welche durch die Valenzbindung verbunden werden, sondern auch von der Molekülkonstitution, d. h. von der chemischen Umgebung der Bindung [EHR-07], [HEP-02].

### *Thermisch-oxidative Degradation*

Beim oxidativen Abbau von Polymeren können drei Mechanismen wirksam werden [EHR-07]:

- Kettenspaltung
- Kettenvernetzung
- Kettenverzweigung

Die Reaktion findet dabei in drei Schritten einer Radikalkettenreaktion statt [HUM-85], [NYU-94], [CAR-58]:

- Initiierungsreaktionen
  - (1)  $\text{R—H} + E_a \rightarrow \text{R}\cdot$
  - (2)  $\text{R—R} + E_a \rightarrow \text{R}\cdot$
- Abbau durch Kettenfortpflanzung und -verzweigung
  - (3)  $\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}\cdot$
  - (4)  $\text{ROO}\cdot + \text{R—H} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}\cdot$
- Abbruchreaktionen
  - (5)  $\text{R}\cdot + \text{R}\cdot \rightarrow \text{R—R}$
  - (6)  $\text{R}\cdot + \text{RO}\cdot \rightarrow \text{R—O—R}$

Die Initiierung erfolgt mittels einer Aktivierungsenergie  $E_a$ , durch oxidative Verunreinigungen im Polymer oder mechanischen Belastungen und produziert freie Radikale (1, 2) [PAL-81]. In der Fortpflanzungsreaktion (3) lagert sich an der freien Bindung des Radikals ein Sauerstoffmolekül an und bildet ein hochreaktives Peroxylradikal. Dieses ist in der Lage, mit einem weiteren Polymerelement unter der Bildung eines Hydroperoxids und eines weiteren freien Radikals zu reagieren (4). Eine Vernetzungsstelle entsteht als Folge der Rekombination zweier Makroradikale in einem Abbruch der Radikalkettenreaktion (5, 6).

Die Reaktion ist damit autokatalytisch, produziert also selbst Radikale zur Initiierung der Folgereaktion. In weiteren Verzweigungsreaktionen entstehen zusätzliche Radikale aus den nur kurzzeitig stabilen Hydroperoxiden. Die Radikalkettenreaktion ist daher zu Beginn langsam und wird dann durch die Anhäufung von Hydroperoxiden und deren Zerfall zu Radikalen beschleunigt. Die Reaktion lässt sich in folgende Stadien unterteilen [EHR-07]:

- I Schnelle Initiierungsaddition von Sauerstoff an aktive Zentren
- II Induktionsperiode
- III Anstieg in der Oxidationsgeschwindigkeit, erzwungen durch Radikalkettenreaktionen mit degenerierten Kettenverzweigungen
- IV Abfall der Oxidationsgeschwindigkeit durch die Abnahme der reaktionsfähigen Zentren

Die Reaktionskinetik, verfolgbar an der Summe des aufgenommenen Sauerstoffs in das Polymer, der vier gezeigten Stufen unterscheidet sich deutlich (Abbildung 2-2). Auf die rasche Initiierung folgt die Induktionsperiode. Der Großteil der Oxidation findet in der beschleunigten Phase III statt. Mit fortschreitender Reaktion verliert der Prozess in Phase IV wieder an Geschwindigkeit und stagniert.

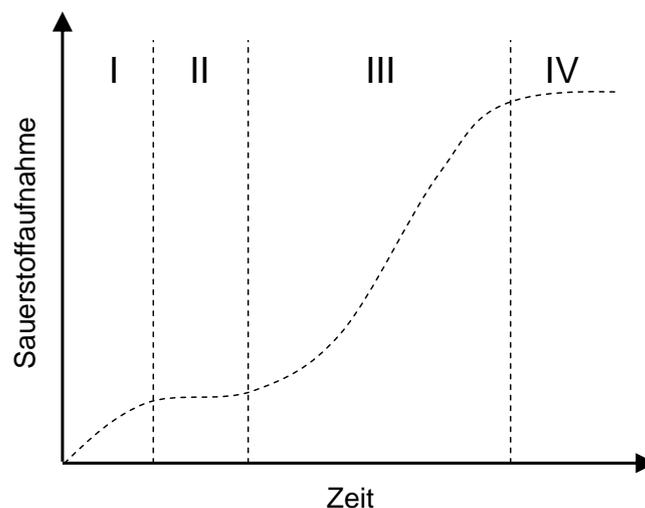


Abbildung 2-2: Aufgenommener Sauerstoff in das Polymer bei thermo-oxidativem Abbau über Zeitverlauf [HAM-95]

Die thermisch-oxidative Degradation von Polymeren erfordert eine deutlich geringere Aktivierungsenergie als der pyrolytische Abbau. Die Bindungsenergie gesättigter Kohlenwasserstoffe, welche für die Pyrolyse relevant sind, liegt so hoch, dass eine Bindungsspaltung erst bei sehr hohen Temperaturen erfolgt. Dagegen werden Bindungen von

Peroxiden und aliphatischen Azoverbindungen, die Dissoziationsenergien von 130 bis 170 kJ/mol aufweisen, schon bei Temperaturen von 70°C bis 150°C gespalten [WAC-96].

### 2.1.2 Medienbeständigkeit

Die Einwirkung eines aggressiven Mediums auf polymere Materialien kann in die folgenden Teilschritte unterteilt werden [KRE-99], [DOL-78]:

- Adsorption des Mediums an der Polymeroberfläche
- Diffusion des Mediums in das Polymer und im Polymer
- Wechselwirkung zwischen dem Polymer und dem eindringenden Medium
- Diffusion der Reaktionsprodukte aus dem Inneren des Polymers zur Oberfläche
- Diffusion der Reaktionsprodukte von der Polymeroberfläche in das umgebende Medium

Die auf polymere Materialien einwirkenden Medien können aufgrund der Wechselwirkung zwischen den beiden beteiligten Komponenten schematisch in zwei Gruppen eingeteilt werden: Zum einen physikalisch aktive Medien, die nicht mit den Polymeren reagieren, aber Quellung oder sogar Lösung verursachen und zum anderen chemisch aktive Medien, die mit dem Polymer reagieren und seine Eigenschaften irreversibel verändern [ZUE-72]. Auch eine Kombination aus beidem kann eintreten, wie ein einfaches Beispiel verdeutlicht: Wasser wird von vielen Kunststoffen physikalisch gebunden, bei ausreichend hohen Temperaturen findet jedoch eine Hydrolysereaktion statt.

#### *Diffusion*

Eine zentrale Rolle im Verhalten eines Polymers gegenüber einem Fluid spielt die Diffusion des Mediums in den Feststoff. Angriffsvorgänge durch Fluide laufen in Polymeren anders ab, als dies bei Metallen beobachtet werden kann (z.B. bei Oberflächenkorrosion). Die Nebervalenzbindungen (d.h. zwischenmolekulare Bindungen, hauptsächlich van-der-Waals'sche Kräfte) sind circa 100- bis 1000-mal schwächer als bei Metallen. Die Zwischenräume der nur lose verbundenen Makromoleküle sind daher so groß, dass kleine Flüssigkeitsmoleküle eindiffundieren können. Die Beeinflussung findet daher bei längerer Einwirkung des Fluids im gesamten Volumen des Polymers statt, nicht ausschließlich an seiner Oberfläche [HÜL-91].

Allgemein ist die Wirksamkeit eines aktiven Mediums stark abhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit des Mediums im Werkstoff [DOL-78]. Der vorherrschende Transportmechanismus des eindringenden Mediums wird als aktivierte Diffusion bezeichnet:

thermische Bewegungen im Grundwerkstoff verursachen ortsveränderliche freie Volumina, die durch die damit verbundenen Sog- und Druckverhältnisse einen Transport des Mediums bewirken [EHR-07]. Der Mechanismus ist in hohem Maße abhängig von der Polymerstruktur, der Temperatur, dem Molgewicht von Polymer und Fluid und eventuellen Wechselwirkungen zwischen dem Medium und dem Polymer [KRE-99]. Die Geschwindigkeit der molekularen Diffusion ergibt sich aus dem ersten Fick'schen Gesetz:

$$J = -D \cdot \text{grad } c \quad (\text{Gl. 2-5})$$

mit  $J$ : Teilchenstromdichte des diffundierenden Stoffes,  $D$ : Diffusionskoeffizient und  $c$ : Konzentration des diffundierenden Stoffes im Polymer.

Der Diffusionskoeffizient  $D$  zeigt dabei eine Temperaturabhängigkeit, so dass mit steigender Temperatur die Diffusion schneller abläuft. Bei Überschreiten des Glasüberganges beschleunigt sich die Diffusionsgeschwindigkeit zusätzlich stark (Abbildung 2-3).

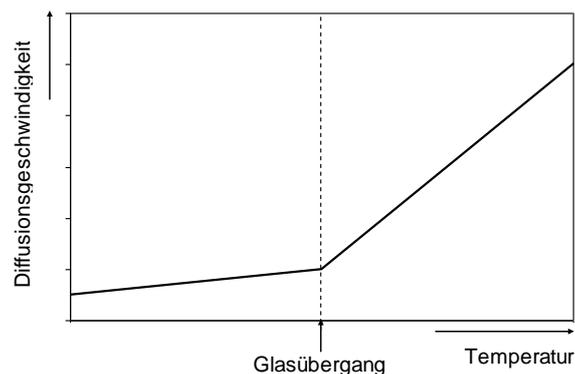


Abbildung 2-3: Diffusionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur (schematisch) [KRE-99]

### *Physikalische Einwirkung*

Physikalisch aktive Medien reagieren nicht mit dem polymeren Material. Die hervorgerufenen Veränderungen sind im Allgemeinen reversibel [DOL-78]. Voraussetzung für eine vollständige Rückbildung aller Werkstoffeigenschaften nach einer Quellung ist allerdings, dass [EHR-07], [KRE-99]

- keine mechanische Schädigung in Folge übermäßiger Quellung stattfindet,
- keine Auflösung des Polymers einsetzt,
- keine Auswaschung von Additiven stattfindet.

Als physikalische Folge einer Quellung werden die zwischenmolekularen Kräfte im Polymer verringert, die Beweglichkeit der Makromoleküle erhöht sich und in Folge verändern sich die Glasübergangstemperatur, die Härte sowie die dielektrischen Eigenschaften [KRE-99].

Das Lösungsverhalten eines Werkstoffs wird durch seine Nebenvalenzkräfte bestimmt. Die thermodynamische Energiebilanz des Lösungsvorganges ergibt sich zu [MEN-02]:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (\text{Gl. 2-6})$$

mit  $\Delta G_m$ : Energiesaldo,  $\Delta H_m$ : Enthalpie des Mischens und  $\Delta S_m$ : Entropie des Mischens.

Voraussetzung für einen Lösungsvorgang ist, dass der Energiesaldo  $\Delta G_m$  bei der Mischung negativ wird. Da die Entropie  $\Delta S_m$  stets positiv ist, muss  $\Delta H_m$  unter einen bestimmten Wert fallen, damit  $\Delta G_m$  negativ werden kann und Lösung eintritt. Mit dieser Grundlage wurde in [BRA-89], [HIL-50] ein werkstoffspezifischer Löslichkeitsparameter  $\delta_i$  eingeführt:

$$\frac{\Delta H_m}{V} = \Delta h_m = f_1 \cdot f_2 \cdot (\delta_1 - \delta_2) \quad (\text{Gl. 2-7})$$

mit  $f_1, f_2$ : Volumenanteile von Lösemittel und Polymer und  $\delta_1, \delta_2$ : Löslichkeitsparameter von Lösemittel und Polymer. Der Löslichkeitsparameter eines Stoffes ist allgemein definiert als die Wurzel der Kohäsionsenergiedichte:

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{\text{Kohäsion}}}{V}} \quad (\text{Gl. 2-8})$$

Lösung des Polymers tritt dann ein, wenn  $\Delta h_m = 0$ , also wenn die Löslichkeitsparameter von Lösemittel und Polymer übereinstimmen (Abbildung 2-4).

Die den Löslichkeitsparameter  $\delta$  bestimmende Kohäsionsenergie  $E_{\text{Kohäsion}}$  stellt sich als Summe der Nebenvalenzkräfte aus Dispersion ( $d$ ), Polarität ( $p$ ) und Wasserstoffbrücken ( $h$ ) dar:

$$E_{\text{Kohäsion}} = E_d + E_p + E_h \quad (\text{Gl. 2-9})$$

Entsprechend müssen für eine Lösung des Polymers alle drei einzeln bestimmbar Lösungparameter übereinstimmen:

$$|\delta_{d1} - \delta_{d2}| + |\delta_{p1} - \delta_{p2}| + |\delta_{h1} - \delta_{h2}| = 0 \quad (\text{Gl. 2-10})$$

Es zeigt sich jedoch, dass aufgrund der Verhältnisse der Nebenvalenzkräfte untereinander die Übereinstimmung der polaren Nebenvalenzkräfte das Lösungsverhalten eines Polymers bestimmt [KRE-90].

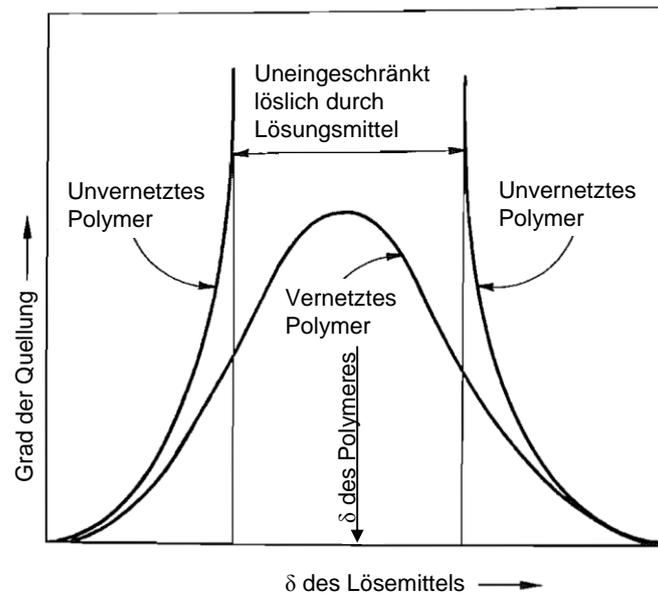


Abbildung 2-4: Quellung/Lösung als Funktion des Löslichkeitsparameters  $\delta$  für vernetztes und unvernetztes Polymer [MEN-02]

Die Frage der Quell- und Lösbarkeit eines Polymers in einem Fluid ist folglich stark abhängig von der Natur des Lösemittels und dem Aufbau des Makromoleküls [EHR-07]. Wenn die Grundbausteine von gleicher oder ähnlicher Natur sind, kommt es zur Quellung und zum Freischwimmen einzelner Polymere. Entsprechend dem Grundsatz „Gleiches löst Gleiches— lösen polare Lösemittel polare Polymere.

Damit tritt bei Übereinstimmung der polaren Nebenvalenzkräfte eine Auflösung ein. Hydrophobe Kunststoffe werden von hydrophoben Lösungsmitteln angegriffen und zwar umso mehr, je stärker sich Strukturen und Dipolmoment gleichen [EHR-07]. So werden polymere Kohlenwasserstoffe wie Polyethylen und Polypropylen von monomeren Kohlenwasserstoffen wie Benzin und Benzol angegriffen, jedoch nicht von Alkoholen, organischen Säuren oder anderen polaren Substanzen [HÜL-91].

Eine Erweiterung des Löslichkeitsparameters ist in einigen Fällen erforderlich, da der Parameter nur energetische Werte erfasst. Aus diesem Grund wurde ein Hydrogen-Bonding-Parameter (HBP) eingeführt, der die Ausprägung der Wasserstoffbrückenbindungen im Polymer und Lösemittel bewertet [BAR-00]. Für die hier relevanten Medien Benzin und Diesel konnte in der Literatur keine Angabe zum HBP-Wert dieser Stoffgemische ausgemacht werden. Aufgrund des weitgehend unpolaren Charakters der Verbindungen kann allerdings davon ausgegangen werden, dass der HBP-Wert der Medien von untergeordneter Bedeutung ist.

Neben der Frage der prinzipiellen Lösbarkeit haben der Vernetzungsgrad und der Kristallisationsgrad Einfluss auf das Lösungsverhalten. Lösemittel dringen nur in amorphe

Regionen ein, kristalline Bereiche von teilkristallinen Polymeren sind aufgrund der dortigen hohen Bindungskräfte demnach unempfindlich gegen Lösemittel [MIL-97].

Weitmaschig vernetzte Elastomere sind allgemein nicht ohne chemische Zerstörung lösbar, sondern ausschließlich quellbar. Duroplaste sind weder lösbar noch quellbar [MEN-02]. Polymere mit niedriger Dichte und flexiblen Ketten neigen ebenfalls zur Quellung [KRE-99], entsprechend begünstigen hohe molare Masse sowie hoher Vernetzungs- und Kristallisationsgrad die Beständigkeit [BEC-98], [KOH-95]. Mit zunehmender Temperatur werden die Nebervalenzkräfte herabgesetzt und die Diffusion beschleunigt, die Lösbarkeit steigt.

Tritt Quellung oder Lösung ein, so ist unterschiedliches Fortschreiten des Quellvorganges denkbar (Abbildung 2-5). Bei Darstellung B wird ein Absorptionsgleichgewicht verbunden mit einer maximalen Massen- oder Volumenzunahme erreicht. Die Kurve A zeigt vor dem Erreichen des Gleichgewichtswertes einen Abfall durch die Extraktion von löslichen Bestandteilen. Wenn die Extraktion größer als die Quellung ist, zeigt sich eine Volumen- oder Masseabnahme und es ergibt sich ein Gleichgewicht, dessen Masse bzw. Volumen unterhalb des Ausgangswertes liegt. Für einige Materialien wird z.B. durch Oxidation ein kontinuierliches Anwachsen des Volumens bzw. der Masse verzeichnet (Kurve C) [BRO-02].

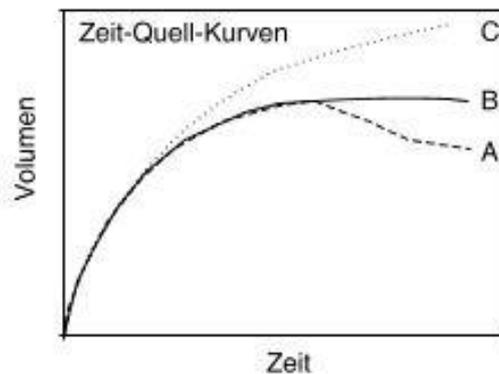


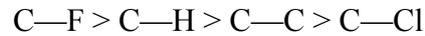
Abbildung 2-5: Quellung von Kunststoffen [BRO-02]

### *Chemische Einwirkung*

Chemisch aktive Medien reagieren mit dem Polymer und verändern dessen Eigenschaften irreversibel [DOL-78]. Bereits geringfügige chemische Reaktionen führen zu ausgeprägten Veränderungen der Materialeigenschaften [KRE-99].

Aus der organischen Chemie ist bekannt, dass Paraffine chemisch nur wenig angreifbar sind. Analog sind Makromoleküle, deren Hauptkette aus Kohlenstoffatomen besteht, gegen Säuren, Basen, Salze und schwache Oxidationsmittel resistent [DOL-78]. Doppelbindungen im

Makromolekül oder tertiär gebundene Wasserstoffatome setzen die Beständigkeit gegenüber Oxidationsmittel jedoch stark herab. Substituenten in der Polymerkette verringern die chemische Beständigkeit im Allgemeinen weiter, mit Ausnahme von Fluor [KRE-99]. Die Bindungsstabilitäten der relevanten Polymerbindungen reihen sich wie folgt [EHR-07]:



Entsprechend zeigt sich Polyvinylchlorid (PVC) vergleichsweise anfällig und Polytetrafluorethylen (PTFE) chemisch kaum angreifbar.

Chemisch aktive Medien führen bereits bei der Sorption an der Oberfläche des Polymers zu Reaktionen mit dem Kunststoff. Sie bewirken dort Oxidation, Kettenspaltungen oder Vernetzungen. Doppelbindungen sind dabei bevorzugte Angriffspunkte [HÜL-91]. Auch im Kunststoffinneren findet die Reaktion im heterogenen System fest/flüssig statt und ist daher weiterhin abhängig von Diffusionsvorgängen [DOL-78]. Aufgrund dieser Zusammenhänge ist die Wirkung chemisch aktiver Medien ebenso eine Funktion der Temperatur sowie von Polymerstruktur, Kristallisations- und Vernetzungsgrad [EHR-07]. Durch den Zusatz von Füllstoffen oder Stabilisatoren kann die Beständigkeit in weiten Grenzen sowohl positiv als auch negativ beeinflusst werden [DOL-67], [DOL-68]. So sind die Einflüsse der Stabilisatoren und dessen Verteilung oftmals größer als die des Polymers selbst [VIE-94], [GED-94].

Die bedeutendste Reaktion zwischen Polymer und chemisch aktiven Medium ist die Solvolyse, bei der C—X Bindungen der Hauptkette aufgebrochen werden. Häufiger Reaktionspartner ist Wasser, man spricht dabei von *Hydrolyse*. Voraussetzung für den hydrolytischen Angriff sind hydrolysierbare Gruppen in der Hauptkette: Ester-, Amid- oder Nitrilgruppen. Kunststoffbeispiele sind Polyester, Polyamide oder Polyurethane [EHR-07]. Aufgrund der zufälligen Trennung von Hauptkettenverbindungen führt die Solvolyse zu einem raschen Molmassenabbau [HUM-85] und zur Versprödung [BER-00] sowie Veränderungen der elektrischen und optischen Eigenschaften [EHR-07].

### *Bewertung der Medienbeständigkeit*

Als Bewertungsgröße der Beständigkeit gegenüber Chemikalien wird häufig die Quellrate der Kunststoffe herangezogen. Obwohl auf diese Weise keinerlei Trennung zwischen rein physikalischer und/oder chemischer Einwirkung der Stoffe unterschieden wird, kann eine solche Beurteilung erste Einschätzungen vermitteln. Zur Bewertung der Widerstandsfähigkeit von Polymeren gegenüber aktiven Medien wurden in [DIN 16888] für Rohre aus Thermoplasten folgende Klassen definiert:

- widerstandsfähig (W)

- bedingt widerstandsfähig (BW)
- nicht widerstandsfähig (NW)

Eine Interpretation für polymere Werkstoffe im Allgemeinen gibt [HÜL-91]:

- „widerstandsfähig bzw. beständig—: Der Werkstoff wird in der Regel als geeignet bewertet.
- „bedingt widerstandsfähig bzw. beständig—: Der Werkstoff wird vom Medium angegriffen, kann aber unter einschränkenden Bedingungen eingesetzt werden. Ggf. sind weitergehende Untersuchungen erforderlich.
- „nicht widerstandsfähig bzw. beständig—: Der Werkstoff wird in der Regel als ungeeignet bewertet.

Eine Definition einer zulässigen Schädigung wurde in [BUC-44] etabliert, wo als Referenzgröße die Verminderung von Eigenschaftsparametern bei Lagerung in Wasser bei 40°C für 2500 Stunden einführt, im konkreten Fall wurde die Zugfestigkeit von PVC-U Rohren als Bewertungsgröße herangezogen. Entsprechend können auch andere Werkstoffparameter als die Quellung als Bewertungsgröße verwendet werden, was gerade im Zusammenhang mit chemisch aktiven Medien unbedingt erforderlich ist.

Der Immersionsversuch ist die gängige Prüfmethode zur Bestimmung der Widerstandsfähigkeit von Kunststoffen gegen aktive Medien. Nach Lagerung im Prüfmedium erfolgt die Bewertung der Probe nach Formänderung, Quellung, Verziehen, Änderungen von Masse und Dichte, Riss-, Sprung- oder Blasenbildung, Trübungen, Klebrigkeit oder Rauigkeit [BEC-96]. Vor allem die Massenänderung durch Medienlagerung schafft rasch Aufschluss über die Beständigkeit des Prüflings. Wesentliches Kriterium ist, ob die Aufnahme des Mediums rasch in Sättigung geht oder mit der Zeit stetig zunimmt, bei stark solvatisierenden Lösungsmitteln bis zur Auflösung der Probe [EHR-07].

Auffällig ist das Fehlen jedes elektrischen Werkstoffparameters in dieser aus der Literatur entnommenen Aufzählung. Tatsächlich liegen nur wenige Kenntnisse über die Auswirkungen von Medienlagerung – speziell im Falle von Kraftstoffen – auf die elektrischen Eigenschaften von Isolierwerkstoffen vor.

Normen für Immersionsversuche, welche im Zusammenhang mit dieser Untersuchung stehen, sind [DIN 53756], [ISO 175] und [ISO 6722]. In letzterer Norm, welche für die vorliegende Anwendung gültig ist, wird eine zulässige Quellung von 15%-vol nach 24-stündiger Immersion bei Raumtemperatur spezifiziert.

### *Mineralöle*

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit wurde die Beständigkeit von Isolierwerkstoffen in Kontakt mit Mineralölen untersucht. Für die Immersionsversuche wurden Benzin, Dieselkraftstoff und Motorenöl nach [DIN EN 228] (Benzin), [DIN EN 590] (Diesel) und [ACEA] (Motoröl) verwendet.

Kraftstoffe werden hauptsächlich aus veredelten Komponenten aus der Erdölraffination mittels fraktionierter Destillation hergestellt, bei der eine Aufteilung nach Siedebereichen erfolgt. Aufgrund des natürlichen Ursprungs aller Mineralöle unterliegt die Zusammensetzung im Laufe der Zeit und im internationalen Vergleich gewissen Veränderungen.

Motorenbenzin ist ein komplexes Gemisch aus über 100 verschiedenen, überwiegend leichten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, deren Siedebereich zwischen dem von Butan und Petroleum liegt. Eine mögliche Zusammensetzung von Motorenbenzin stellt sich wie folgt dar [FOR-18]:

- 15% N-Paraffine
- 30% Iso-Paraffine
- 12% Cycloparaffine
- 35% Aromaten
- 8% Olefine

Daneben sind Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen enthalten.

Für die durchgeführten Untersuchungen spielen vor allem die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften der Mineralöle eine wichtige Rolle. Die elektrischen Eigenschaften von Transformatoröl oder Isolieröl sind allgemein gut bekannt. Im Falle der elektrischen Parameter von Kraftstoffen ist die Literatur mangels relevanter Anwendungsfälle nur sehr spärlich. In der vorliegenden Arbeit ist vor allem die Permittivität der Medien von Interesse. Kraftstoffe sind an sich unpolar und dipolfrei und besitzen damit eine niedrige Permittivität. Die Dielektrizitätszahl berechnet sich in diesem Fall aus dem Quadrat des Brechungsindex. Entsprechend der heterogenen Zusammensetzung der Mineralöle werden für einige Kohlenwasserstoffgemische die dielektrischen Eigenschaften in Wertebereiche angegeben [MAR-42], [WEI-00]:

	<b>Benzin</b>	<b>Diesel</b>	<b>Leichtöl</b>	<b>Transformatoröl</b>	<b>Schmieröl</b>	<b>Vaseline</b>
$\epsilon_r$	1,8 – 2,0	2,1 – 2,2	2,0 – 2,2	2,1 – 2,3	2,1 – 2,6	2,0 – 2,3

Tabelle 2-2: Relative Permittivität von ausgesuchten Kohlenwasserstoffgemischen bei RT [MAR-42], [WEI-00]

Ein Löslichkeitsparameter für Benzin oder Diesel konnte in der Literatur nicht ausgemacht werden, mutmaßlich aufgrund des erwähnten Problems des Vielstoffgemisches dieser Substanzen. Alle aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffe, die Hauptbestandteile der Kraftstoffe, besitzen allerdings einen Löslichkeitsparameter  $\delta$  zwischen 6,3 und 9,95, also im für Polymere üblichen Bereich [DOL-78]. Mit Lösung oder Quellung, im Falle vernetzter Polymere, ist demnach zu rechnen.

### **2.2 Hochtemperatur-Isolierwerkstoffe**

Ungeachtet der Beständigkeit gegenüber Chemikalien eignen sich nur wenige Kunststoffe für den Einsatz bei den erwarteten hohen Temperaturen. Unter den möglichen Hochtemperatur-Polymeren wurden drei Werkstoffgruppen ausgewählt, deren Aufbau sowie die im untersuchten Zusammenhang relevanten Eigenschaften kurz vorgestellt werden.

#### **2.2.1 Vernetzte Polyolefine**

##### *Aufbau*

Alle Polymere, die aus Kohlenwasserstoffen der Formel  $C_nH_{2n}$  mit einer Doppelbindung aufgebaut sind, werden mit dem Sammelbegriff Polyolefine bezeichnet [SAE-07]. Zu dieser Gruppe gehören Polyethylen, -propylen, -buten-1, -isobuten und einige Weitere. Es existieren weiterhin eine Vielzahl an Copolymeren und Polymerblends, was eine ganze Bandbreite an verfügbaren Kunststoffen auf Polyolefinbasis ermöglicht.

Für Leitungsisolierungen werden hauptsächlich Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), deren Copolymerisate (PE-PP) sowie vernetzte Varianten davon (PE-X, PP-X) eingesetzt. Die Hauptkette besteht aus Kohlenstoffatomen, welche mit Wasserstoffatomen (PE) oder  $CH_3$ -Gruppen verbunden sind (Abbildung 2-6).

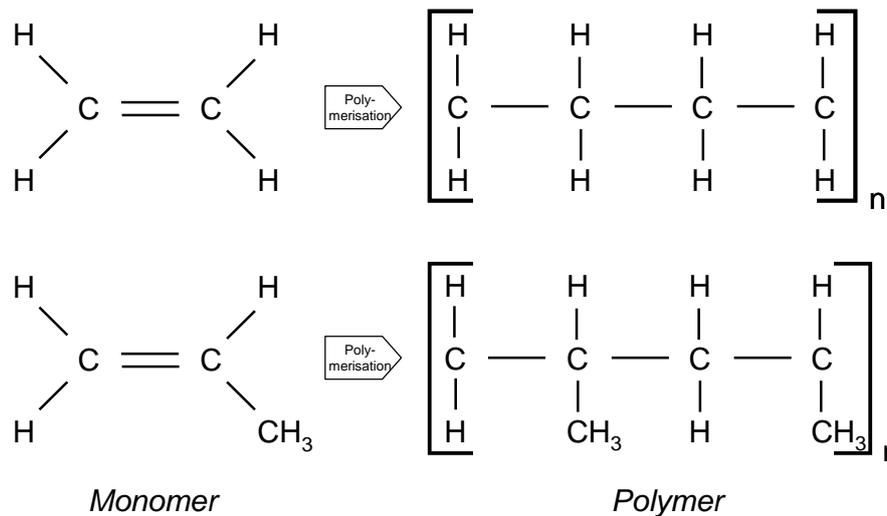


Abbildung 2-6: Strukturformel für (Poly-)Ethylen (oben) und (Poly-)Propylen (unten)

PE und PP zählen zu den teilkristallinen Thermoplasten. Es existieren zahlreiche Verfahren zu ihrer Herstellung, dementsprechend unterscheiden sich die verfügbaren Kunststoffe je nach Dichte, Verzweigungsgrad etc. in ihrer Struktur, der Molmasse sowie der Kristallinität und damit letztendlich in ihren Eigenschaften. PE wird mit phenolischen Antioxidantien in Kombination mit Phosphiten gegen thermo-oxidativen Angriff stabilisiert, PP zusätzlich mit HAS (Hindered Amin Stabilisers) und Thioether [KRE-99].

### Vernetzung

Zur Verbesserung vor allem der thermischen Beständigkeit wird PE zum Einsatz in Leitungsisolierungen häufig vernetzt. Die linearen PE-Makromoleküle können durch chemische Zusatzstoffe (Peroxid-, Silan-, oder Azovernetzung) oder Bestrahlung (Elektronenstrahlvernetzung) dreidimensional verbunden werden [SAE-07]. Die drei gängigsten Vernetzungsarten unterscheiden sich in ihrer Bindungsart und dem Vernetzungsgrad [RIE-06]:

Vernetzungsart	Kurzzeichen	Vernetzungsgrad	Art der Bindung
Peroxidvernetzung	PE-Xa	Min. 70%	C—C
Silanvernetzung	PE-Xb	Min. 65%	C—Si—O—Si—C
Strahlenvernetzung	PE-Xc	Min. 60%	C—C

Tabelle 2-3: Vernetzungsarten im Vergleich [RIE-06]

Durch Vernetzen lässt sich das Schmelzen von technischen Thermoplasten durch Schaffung zusätzlicher kovalenter Verknüpfungen der Makromoleküle verhindern. PE-X ist folglich ähnlich einem Elastomer nicht schmelzbar, bestenfalls erweichbar, und gewinnt damit an thermischer Beständigkeit. Eine mögliche Schwächung von elektrischen oder mechanischen Eigenschaften durch notwendige Additive kann auf diese Weise ausgeglichen werden. Im Zuge der Vernetzung entstehen aus linearen Makromolekülen polymere Netzwerke. Vor allem im Automobilbereich kommt dieser Kunststoffgruppe aufgrund ihrer guten Eigenschaften bei geringem Preis aktuell eine große Bedeutung zu [ZYB-06]. Unter anderen sind folgende Kunststoffe zur Vernetzung geeignet [HEI-06]:

- Polypropylen (PP)
- Polyethylen (PE)
- Polyvinylchlorid (PVC)
- Polyamid (PA)
- Polycarbonat (PC)

Bei Kunststoffen mit Kohlenstoffgerüst erfolgt die in dieser Arbeit relevante Vernetzung durch Elektronenbestrahlung, welche zu einer Abspaltung von seitenständigen Wasserstoffatomen oder Gruppen und die damit verbundene Bildung von seitenständigen Radikalen führt [HEG-90], [HEI-66]. Diese können durch Rekombination mit anderen Radikalen eine Vernetzung des Kohlenstoffgerüsts bewirken (Abbildung 2-7).

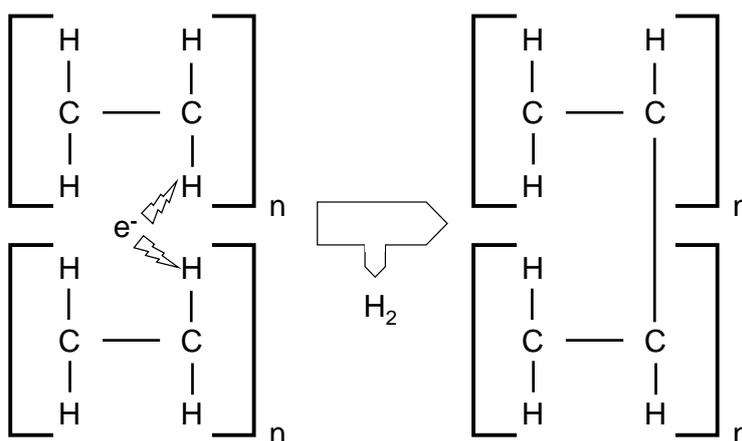


Abbildung 2-7: Prinzip der Elektronenstrahlvernetzung [RIE-06]

Aufgrund der größeren Beweglichkeit der Makromoleküle in der amorphen Phase werden teilkristalline Polymere vorwiegend in der amorphen Phase vernetzt, da die Radikalkopplung hier erleichtert wird [BRO-04a], [BRO-04b], [BRO-04c]. Kristalline Bereiche hingegen sind

kaum beweglich, die dort entstandenen Radikalstellen können an der Vernetzung nur in beschränktem Umfang teilnehmen [EHR-99]. In der Randzone entwickelt sich der höchste Vernetzungsgrad, da hier der größte Anteil an amorphen Bereichen zu finden ist. Dies bringt unter Umständen eine Erhöhung der Polarität an der Kunststoffoberfläche mit sich [BRO-06].

In Folge der Vernetzung ändert sich nicht nur das thermische Verhalten eines Kunststoffes. Weitere Vorteile, die im Zusammenhang mit der Medienbeständigkeit stehen, sind durch Strahlenvernetzung zu beobachten [HEI-06]:

- Erhöhung der Spannungsrisssbeständigkeit
- Verbesserung der Hydrolysebeständigkeit
- Verbesserung des Quellverhaltens
- Verminderung der Löslichkeit

### *Thermische Beständigkeit*

PE ist gegen thermischen Abbau unter Sauerstoffausschluss relativ gut beständig, mit geringen Abstrichen auch PP. In der Praxis ist meist die Erweichung des Polymers bei der Einsatztemperatur begrenzend. Bei der Pyrolyse von PE und PP entstehen nicht deren Monomere, das Molekulargewicht nimmt unter Bildung von flüssigen und gasförmigen Produkten, die aus gesättigten und ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen bestehen, ab. [DOL-78].

Unter Sauerstoffatmosphäre zeigt unstabilisiertes PE bereits bei Temperaturen oberhalb von 100°C Veränderungen der Farbe und der Molmasse. Als Oxidationsprodukte entstehen Carbonsäure, Ester, Lactone und Alkohole [HEP-02].

PP gibt bei der Oxidation zwischen 6- und 15-mal mehr Carbonyl- und Carboxygruppen ab als PE. Die Oxidation verläuft heterogen und setzt an Schwachstellen in der Polymerstruktur an. Neben den Abbaureaktionen erfolgen vor allem bei geringeren Temperaturen Vernetzungen.

Aufgrund der Vielzahl an möglichen Abbaumechanismen spielt sowohl der Temperaturbereich als auch die Polymerstruktur eine entscheidende Rolle im vorherrschenden Abbaumechanismus. Eine Übersicht ist im Folgenden gegeben:

	< 150°C	150°C bis 250°C	> 250°C
Teilkristalline Polyolefine mit geringem Anteil ungesättigter Bindungen	Kettenspaltungen bei Temperaturen nahe oder unterhalb der Schmelztemperatur	Kettenspaltungen für Polyolefine mit sehr geringem Anteil ungesättigter Bindungen ( $\leq 0,01$ mol%)	Hauptkettenpyrolyse, Acrylester- Acetat- oder Carbonsäure-Pyrolyse, Spaltung der C-C Bindung ab $\mathcal{G} > 250^\circ\text{C}$ , Selbstentzündung ab $\mathcal{G} \gg 350^\circ\text{C}$
Gering kristalline oder amorphe Polyolefine mit hohem Anteil ungesättigter Bindungen	Vernetzungen	Vernetzung oder Kettenverzweigung	

Tabelle 2-4: Vorherrschender Abbaumechanismus von Polyolefinen nach Temperatur und Polymerstruktur [FOS-97]

### Medienbeständigkeit

Polyethylen sowie Polypropylen bestehen aus gesättigten Kohlenwasserstoffketten, die nur sehr wenig zu chemischen Reaktionen neigen. Sie sind beständig gegen Wasser, anorganische Salze, Alkalien und Säuren, werden aber durch starke Oxidationsmittel angegriffen. PP, das Wasserstoff an tertiären Kohlenstoffatomen bindet, ist weniger beständig gegen Oxidationsmittel als PE. Beide Thermoplaste sind bei Raumtemperatur nicht in organischen Lösemitteln lösbar [DOL-78].

Der Löslichkeitsparameter  $\delta$  für PE liegt bei 7,9, für PP bei 8,2. Entsprechend können gesättigte und ungesättigte aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe sehr leicht durch PE und PP diffundieren, wobei es zur Quellung oder bei erhöhter Temperatur zur Lösung kommt. Es kommt in der Folge zu einer Veränderung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften. PE kann dennoch so ausreichend stabilisiert werden, dass es in Deutschland als Werkstoff für Kraftstoffbehälter zugelassen ist.

Die Diffusion der Kohlenwasserstoffe erfolgt vorzugsweise durch die amorphen Bereiche [EHR-07]. Zusätzlich begünstigen Kraftstoffe in PE und PP die Spannungsrisssbildung.

### 2.2.2 Fluorpolymere

#### Aufbau

In Fluorpolymeren sind die Wasserstoffatome der Hauptkette ganz oder teilweise durch Fluoratome ersetzt. Die Fluoratome sind voluminöser als die Wasserstoffatome und schirmen dadurch die Hauptkette ab. Die F—C-Bindung selbst ist sehr stabil, so dass diese Werkstoffe eine hohe chemische und thermische Beständigkeit aufweisen [SAE-07].

Im am weitesten verbreiteten Fluorpolymer, dem Polytetrafluorethylen (PTFE), welches unter dem Handelsnamen „Teflon—weite Verbreitung findet, sind alle Wasserstoffatome durch Fluor ersetzt (Abbildung 2-8). Aufgrund des hohen Preises und der eingeschränkten Verarbeitbarkeit des Werkstoffes wird er für Leitungsisolierungen nur verwendet, wenn es die Anforderungen an die thermische Beständigkeit unumgänglich machen. Vor allem bei größeren Kabelquerschnitten bereitet die schlechte Biegsamkeit einer Isolierung aus PTFE große Schwierigkeiten.

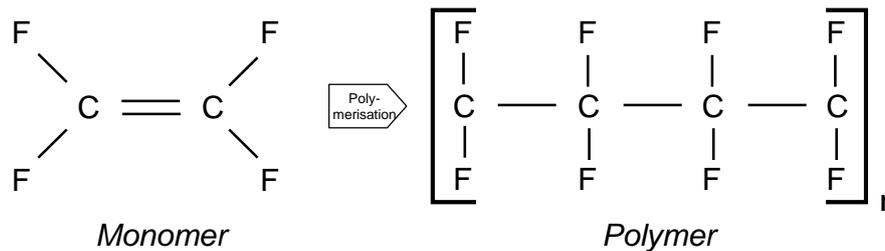


Abbildung 2-8: Strukturformel von (Poly-)Tetrafluorethylen (PTFE)

Zur Verbesserung der thermoplastischen Verarbeitbarkeit, jedoch mit Einbußen in der thermischen Beständigkeit, wird PTFE häufig copolymerisiert. Zu den gängigsten Werkstoffen zählen Ethylen-Tetrafluorethylen (ETFE) und Polyfluorethylenpropylen (FEP). Im ETFE findet sich mit einem Anteil von etwa 25% Ethylen, FEP enthält zwischen 50% und 90% Hexafluorpropylen (HFP) (Abbildung 2-9).

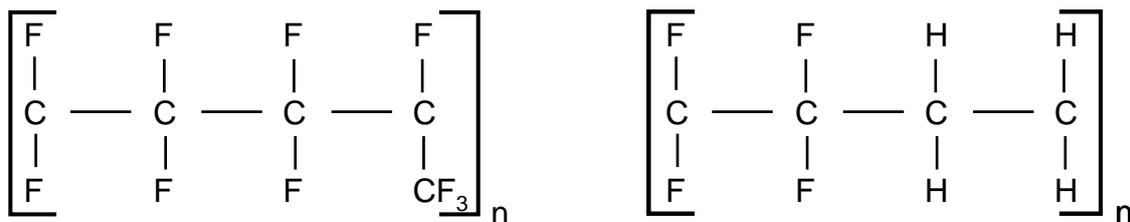


Abbildung 2-9: PTFE-Copolymerisate: FEP (links) und ETFE (rechts)

Aufgrund ihrer intrinsischen Beständigkeit gegenüber Chemikalien und hohen Temperaturen, kommen Fluorpolymere häufig ohne den Zusatz von Stabilisatoren und Antioxidantien aus [KRE-99].

### *Thermische Beständigkeit*

PTFE ist gegen thermischen Abbau hoch beständig und zersetzt sich unter Luftausschluss bei 350°C nur sehr langsam. Mit steigender Temperatur nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit allmählich zu, doch erst bei 600 bis 700°C verläuft die Zersetzung rasch, wobei überwiegend Monomere entstehen. Dauergebrauchstemperaturen in Luft von bis zu 300°C sind möglich.

Alle Copolymerisate von PTFE zeigen eine verringerte thermische Beständigkeit im Vergleich zum Homopolymer. So zeigt FEP bei andauernden Temperaturen von 200°C, ETFE bereits etwas früher, deutlichen Abbau [KRE-99].

### *Medienbeständigkeit*

Aufgrund der stabilen kovalenten Bindung F—C zusammen mit der Abschirmwirkung der Hauptkette durch die voluminösen Fluor-Atome zählen Fluorpolymere zu den Polymeren mit der höchsten Chemikalienbeständigkeit. Keines der in dieser Arbeit behandelten Medien ist in der Lage, eine chemische Reaktion mit einem Fluorpolymer einzugehen. Angegriffen werden die Kunststoffe lediglich von geschmolzenen Alkalimetallen, elementarem Fluor sowie einigen Fluorverbindungen [DOL-78].

Der Löslichkeitsparameter  $\delta$  von PTFE beträgt 6,2 und liegt damit am Rand des für aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe abgedeckten Bereichs von 6,3 bis 9,9. Eine Quellung ist daher unwahrscheinlich, zumindest aber äußerst gering.

### **2.2.3 Silikon-Elastomere**

#### *Aufbau*

Alle makromolekularen Stoffe, die vernetzbar sind, werden als Kautschuk bezeichnet [SAE-07]. Sie sind bei Raumtemperatur weitgehend amorph und besitzen eine niedrige Glasübergangstemperatur. Durch Vulkanisation werden die Makromoleküle weitmaschig zu Elastomeren oder engmaschig zu Hartgummi vernetzt [SAE-07], [DIN ISO 1629]. Sie erweichen bei erhöhter Temperatur nicht mehr, sind also nicht thermoplastisch verarbeitbar.

Industriell sind eine Vielzahl von Natur- und Synthesekautschuke mit unterschiedlichen Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten verfügbar. Je mehr Doppelbindungen im Vulkanisat verbleiben, desto geringer ist dessen Oxidations- und Witterungsbeständigkeit. In der Elektrotechnik relevant sind hauptsächlich Silikon-Elastomere mit hohen Einsatztemperaturen und guten elektrischen Eigenschaften. Es existieren verschiedene Untergruppen von Silikon-Elastomeren, denen jedoch allen eine Hauptkette mit Siloxangruppen gemeinsam ist. Am

gebräuchlichsten und in dieser Untersuchung relevant ist Polydimethylsiloxan (MQ) (Abbildung 2-10):

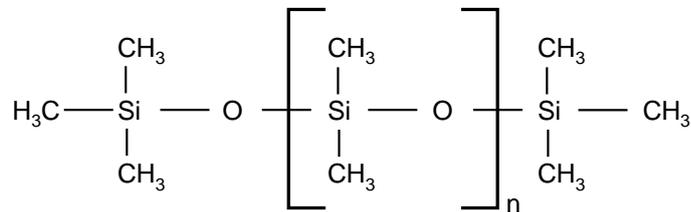


Abbildung 2-10: Strukturformel von Polydimethylsiloxan (MQ)

### *Thermische Beständigkeit*

Bei der Erwärmung von Polydimethylsiloxan werden flüchtige Oligomere mit einem Polymerisationsgrad zwischen drei und neun gebildet [HUN-46], [PAT-46]. Als Bausteine dieser Oligomere sowie als Produkt von Pyrolysereaktionen konnte eine  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ -Struktur nachgewiesen werden. Trotz der thermischen Zersetzung wird demnach die Bindung C—H und C—Si nicht aufgebrochen. In separaten Versuchen konnte eine Stabilität des Si—CH<sub>3</sub> Verbundes bis zu 600°C nachgewiesen werden [SCO-46], [LEW-59]. Dies belegt die hohe thermische Stabilität des Silikon-Elastomers.

Der Abbaumechanismus von Silikon-Elastomeren unterscheidet sich deutlich von den bei Thermoplasten bekannten Reaktionen. Die Hauptkette des Polysiloxans zeigt sich gegenüber freien Radikalen sehr resistent und neigt auch nicht zu spontanen Kettenspaltungen. Bei ausreichend hoher Temperatur setzt der Abbau an Fremdatomen in der Polymerkette an, die eine Schwachstelle der Bindungen darstellen (Abbildung 2-11). Im weiteren Verlauf erfolgt der Abbau autokatalytisch [LEW-58].

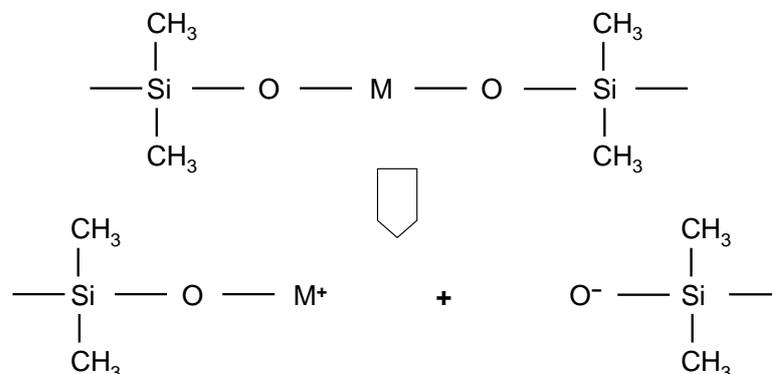


Abbildung 2-11: Kettenbruch an Fremdatom (M) [LEW-58]

### *Medienbeständigkeit*

Silikone sind gut gegen Alkalien und anorganische Säuren beständig, werden jedoch von organischen Säuren angegriffen. Wasser verursacht keine chemische Reaktion im Silikon, kann jedoch zur Quellung oder zum Auswaschen von Füllstoffen führen. Silikone sind gegen Oxidationsmittel gut beständig. Aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe können zu starker Quellung führen oder das Polymer angreifen [DOL-78].

Löslichkeitsstudien von Silikon (Polydimethylsiloxan) lieferten Löslichkeitsparameter zwischen 5,3 und 7,7 [BUE-55] bzw. 7,4 [HIL-50], was im Bereich der Kohlenwasserstoffe liegt. Aufgrund der weitmaschigen Vernetzung ist eine enorme Quellung bis auf ein Mehrfaches des Ausgangsvolumens möglich, die mittels mechanischer Überbelastung zur Degradation des Polymers führen kann [SCH-81].

### **2.2.4 Stabilisatoren**

Als Stabilisatoren werden chemische Substanzen bezeichnet, die in niedrigen Konzentrationen – im Allgemeinen Bruchteile eines Prozentes – dem Kunststoff zugesetzt werden und diesen gegen schädliche Einflüsse von Temperatur, Licht und Sauerstoff oder deren kombinierte Einwirkung bei möglichst großer Dauerwirksamkeit schützen sollen. Der Begriff Stabilisator steht dabei als Gruppenbezeichnung für eine Reihe von Substanzen mit unterschiedlicher Wirkung. Im Rahmen dieser Arbeit von Bedeutung sind dabei die Stabilisatoren, welche dem thermo-oxidativem Abbau entgegenwirken – die Antioxidantien [EHR-07]. Die Zusatzstoffe werden in Gewichtsanteilen zwischen 0,03% und 0,3% beigelegt [PAU-96], was einen Nachweis durch Wiegen schwierig macht.

Die Initiierungsreaktion einer Oxidation kann durch Einsatz von Stabilisatoren nicht verhindert oder verringert werden. Die Antioxidantien greifen stattdessen in die Radikalkettenreaktion ein und bringen sie zum Abbruch oder unterdrücken die Verzweigung der Kettenreaktion, indem sie reaktive Radikale abfangen oder chemisch binden. Die Stabilisatoren lassen sich entsprechend ihrem Wirkungsmechanismus in zwei Gruppen einteilen: Die primären Antioxidantien (Radikalfänger) und die sekundären Antioxidantien (Costabilisatoren).

### *Primäre Antioxidantien*

Die Wirkung von primären Antioxidantien basiert auf Reaktionen mit sauerstoffhaltigen Polymerradikalen, die beim autooxidativen Abbau des Kunststoffs gebildet werden. Die sehr reaktiven Radikale werden zu inaktiven oder weniger reaktiven Verbindungen umgesetzt und

bewirken damit den Abbruch der Radikalkettenreaktion. Die Zusatzstoffe werden im Zuge der Reaktionen verbraucht.

Die wichtigsten primären Antioxidantien sind [EHR-07], [KRE-99]:

- Phenolische Antioxidantien
- Lactone
- Sterisch gehinderte Amine
- Aromatische Amine
- Hydroxylamine

### *Sekundäre Antioxidantien*

Substanzen, die in der Lage sind, mit Hydroperoxiden zu reagieren und sie in nicht radikalische Folgeprodukte zu zersetzen, werden sekundäre Antioxidantien oder Costabilisatoren genannt. In Kombination mit einem primären Antioxidans verzögern sekundäre Antioxidantien den Verbrauch der Ersteren, indem sie Hydroperoxide zu nicht radikalischen Verbindungen abbauen und die Bildung neuer radikalischer Zerfallsprodukte verhindern.

Besonders bei tiefen Temperaturen liegt oft ein anderer Oxidationsmechanismus vor als bei höheren Temperaturen. Eine kombinierte Stabilisierung ist daher oft zweckmäßig. Folgende Zusatzstoffe werden als Costabilisatoren eingesetzt [EHR-07], [KRE-99]:

- Phosphite
- Phosphonite
- Thioether

### **2.3 Mischung von Dielektrika**

Zur Untersuchung der Isolierwerkstoffe wurden die dielektrischen Eigenschaften – insbesondere die Permittivität – von Prüflingen im Neuzustand und nach verschiedener Belastung vermessen. Vor allem in Kontakt mit Fluiden, welche im Polymer aufgenommen werden, ist eine Änderung der Permittivität als Folge der Mischung der beiden Dielektrika zu erwarten.

Bei rein physikalischer Interaktion, den Ausschluss mechanischer Polymerschädigung vorausgesetzt, kann eine derartige Veränderung durch Mischungsformeln abgeschätzt werden. Die Kenntnis über die theoretische Mischung von Dielektrika ist daher von großer Bedeutung.

So kann im Falle einer Abweichung der gemessenen Permittivitäten von den Mischungsregeln eine rein physikalische Interaktion ausgeschlossen werden.

### 2.3.1 Klassische Ansätze

Die Mischung verschiedener Dielektrika und die resultierenden dielektrischen Eigenschaften des Gemisches beschäftigen bereits mehrere Generationen von Wissenschaftlern. Im Laufe der Zeit wurde eine Reihe von theoretischen Ansätzen vor allem zur Bestimmung der Permittivität von Stoffgemischen entwickelt. Den klassischen Ansatz beschreibt Maxwell-Garnett in [MAX-04] in einer leicht nachvollziehbaren Herleitung. Ausgehend von der Definition der elektrischen Flussdichte

$$D = \varepsilon_{\text{eff}} E \quad (\text{Gl. 2-11})$$

kann die resultierende Flussdichte  $D$  und das resultierende elektrische Feld  $E$  gemäß dem Verhältnis der Volumina bestimmt werden:

$$D = f \varepsilon_i E_i + (1-f) \varepsilon_e E_e \quad (\text{Gl. 2-12})$$

$$E = f_i E_i + (1-f) E_e \quad (\text{Gl. 2-13})$$

Mit  $f$  dem Volumenanteil des Stoffes  $i$  und  $(1-f)$  dem Volumenanteils des Stoffes  $e$ . Maxwell-Garnett geht dabei von sphärischen Einschlüssen mit der Permittivität  $\varepsilon_i$  in einem umgebenden Substrat der Permittivität  $\varepsilon_e$  aus.

Die Kombination der Gleichungen liefert die resultierende Permittivität  $\varepsilon_{\text{eff}}$  als Funktion des Verhältnisses der Feldstärken:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \frac{f \varepsilon_i \cdot E_i / E_e + \varepsilon_e (1-f)}{f \cdot E_i / E_e + (1-f)} \quad (\text{Gl. 2-14})$$

Das Verhältnis der elektrischen Feldstärken  $E_i / E_e$  bestimmt sich nach [JAC-75] zu

$$\frac{E_i}{E_e} = \frac{3\varepsilon_e}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_e}, \quad (\text{Gl. 2-15})$$

womit sich die Mischungsformel nach Maxwell-Garnett explizit darstellen lässt:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_e + 3f\varepsilon_e \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_e}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_e - f(\varepsilon_i - \varepsilon_e)} \quad (\text{Gl. 2-16})$$

### 2.3.2 Erweiterungen

Im Laufe der Zeit wurden zahlreiche Fortführungen des klassischen Ansatzes entworfen. Dabei hat jede der vorgestellten Mischungsformeln ein leicht unterschiedliches idealisiertes Anwendungsmodell und damit ihre Berechtigung zur Anwendung. Eine Übersicht der verschiedenen Ansätze und deren zugrunde liegende Annahmen findet sich in [SIH-08].

#### *Mischungsformeln nach Bruggeman*

Eine Weiterentwicklung des klassischen Ansatzes stellt die Mischungsformel nach Bruggeman dar [BRU-35], welche ein isotropes homogenes Gemisch betrachtet, in dem nicht zwischen Einschlüssen und Trägersubstanz unterschieden wird. Für den hier relevanten Fall eines Zwei-Komponenten-Systems kann die Formel dargestellt werden als:

$$(1-f) \frac{\varepsilon_e - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_e + 2\varepsilon_{eff}} + f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_{eff}} = 0 \quad (\text{Gl. 2-17})$$

Eine explizite Formulierung existiert nicht.

Einen verallgemeinerten Ansatz der Formel nach Bruggeman liefert [SIH-88]:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_e}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_e + \nu(\varepsilon_{eff} - \varepsilon_e)} = f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_e}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_e + \nu(\varepsilon_i - \varepsilon_e)} \quad (\text{Gl. 2-18})$$

Hieraus ergibt sich in Abhängigkeit vom Variationsparameter  $\nu$  mit  $\nu = 0$  die Maxwell-Garnett-Formel, für  $\nu = 2$  die Bruggeman-Formel und für  $\nu = 3$  einen weiteren, hier nicht näher behandelten Ansatz<sup>1</sup>. Im Bereich kleiner Volumenanteile  $f$  des eingeschlossenen Mediums decken sich die Ergebnisse der drei gezeigten und verallgemeinerten Formeln jedoch [SIH-08].

#### *Exponentialformeln*

Eine weitere Gruppe von Mischungsformeln bilden die Exponentialformeln, die in ihrer allgemeinen Form lauten [SIH-08]:

$$\varepsilon_{eff}^\beta = f \varepsilon_i^\beta + (1-f) \varepsilon_e^\beta \quad (\text{Gl. 2-19})$$

Erneut lassen sich in Abhängigkeit von einem Funktionalparameter  $\beta$  eine Reihe von Spezialformeln mit unterschiedlichem physikalischen Hintergrund erstellen. So ergibt sich für ein  $\beta = 1/2$  in Gleichung 2-19 die Birchak-Formel, welche den Brechungsindex der Mischung

---

<sup>1</sup> Coherent Potential Approximation [TSA-85]

als Mittelwert der volumenanteiligen Brechungsindizes der einzelnen Stoffe bestimmt [BIR-74].

Aus  $\beta = 1/3$  in Gleichung 2-19 ergibt sich die Formel nach Looyenga [LOO-65],  $\beta = 1$  führt zur Silberstein-Formel [LIC-26], welche anschaulich eine geschichtete Anordnung plattenförmiger Dielektrika beschreibt. Einen ähnlichen Ansatz, welcher nach eigenen Aussagen ebenfalls homogene Mischungen beschreibt, gibt [LIC-31] mit der logarithmischen Mischungsformel nach Lichtenecker:

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_i^f \epsilon_e^{1-f} \quad (\text{Gl. 2-20})$$

Im Vergleich der verschiedenen exponentiellen Mischungsformeln zeigen sich vor allem bei mittleren Anteilen von beigemischten Stoffen deutliche Unterschiede im Ergebnis der resultierenden Permittivität (Abbildung 2-12).

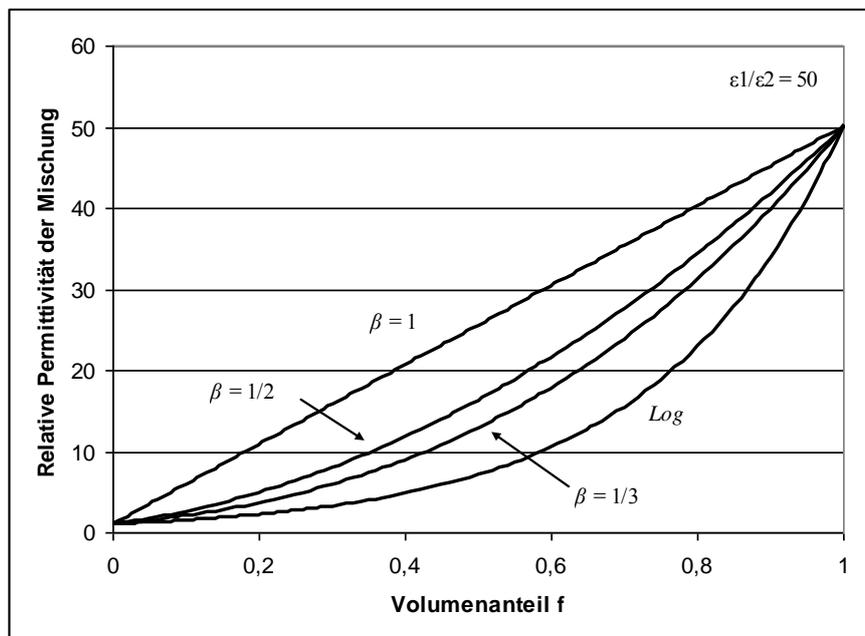


Abbildung 2-12: Relative Permittivität der Mischung für verschiedene Exponenten der Exponentialformel und die logarithmischen Mischungsformel nach Lichtenecker

### Anwendung

Aufgrund der Vielzahl der verfügbaren Ansätze und Theorien fällt es schwer, für den hier zu behandelnden Fall die „richtige“ Mischungsformel auszuwählen. Es scheint jedoch plausibel, dass Formeln, die von einer diskreten, sphärischen oder anisotropen Verteilung der Einschlüsse im Trägerstoff ausgehen, im vorliegenden Anwendungsfall weniger geeignet sind. Dementsprechend wurde zur Berechnung der resultierenden Permittivität von

fluidgetränkten Isolierwerkstoffen die Mischungsformeln für homogene Gemische von Bruggeman und Lichtenecker herangezogen.

---

# Kapitel 3: Versuchstechnik

## 3.1 Allgemeines

### 3.1.1 Prüflinge

Anhand der beschriebenen Kriterien wurden drei Werkstoffgruppen ausgewählt, welche zum Einsatz im Hochvolt-Bordnetz geeignet erschienen:

- Vernetzte Polyolefine, Kurzzeichen PO-X
- Silikon-Elastomere, Kurzzeichen SIR
- Fluorpolymere, Kurzzeichen FP

Aus jeder Gruppe wurden vier Werkstoffe von zum Teil unterschiedlichen Herstellern ausgewählt. Je nach Verfügbarkeit lagen die Prüflinge als Platten oder Leitungsisolierung, meist beides, vor:

	<b>Bezeichnung</b>	<b>Hersteller</b>	<b>Kabelprüfling (Querschnitt Leiter / Wandstärke Isolierung)</b>	<b>Plattenprüfling (Prüflingsdicke)</b>
PO-X	PO-X A	HS X	35 mm <sup>2</sup> / 1 mm	3 mm
	PO-X B	HS Y	35 mm <sup>2</sup> / 1 mm	3 mm
	PO-X C	HS Y	35 mm <sup>2</sup> / 1 mm	—
	PO-X D	HS Y	35 mm <sup>2</sup> / 1 mm	—
SIR	SIR A	HS X	35 mm <sup>2</sup> / 1 mm	3 mm
	SIR B	HS X	35 mm <sup>2</sup> / 1 mm	3 mm
	SIR C	HS Y	50 mm <sup>2</sup> / 1 mm	3 mm
	SIR D	HS Z	—	3 mm
FP	ETFE A	HS X	35 mm <sup>2</sup> / 0,7 mm	2 mm
	ETFE B	HS X	—	2 mm

	FEP A	HS X	25 mm <sup>2</sup> / 0,7 mm	2 mm
	FEP B	HS Z	—	2 mm

Tabelle 3-1: Prüflinge und Bezeichnungen

Alle Untersuchungen und Messungen, welche zur Werkstoffbewertung herangezogen wurden, wurden an Plattenprüflingen in identischen Messverfahren vorgenommen. Versuchsreihen zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse von Plattenprüflingen und Kabelprüflingen wurden an ausgewählten Werkstoffen durchgeführt.

### 3.1.2 Versuchsablauf

An neuen Prüflingen wurden die elektrischen Eigenschaften spezifischer Durchgangswiderstand, relative Permittivität und dielektrischer Verlustfaktor mit den im Folgenden beschriebenen Versuchsanlagen bestimmt. An Proben der neuen Prüflinge wurden in jeweils einer separaten Aufheizung eine DSC, eine TGA und eine OIT-Messung durchgeführt.

Die Belastungsversuche zur beschleunigten Alterung wurden entsprechend den Vorgaben des Forschungsprojektes an Standards für Leitungen in Kraftfahrzeugen orientiert. Von jedem Werkstoff wurde mindestens ein Prüfling für jeden der Belastungsversuche „Kurzeitalterung“, „thermische Überlast“ oder „Medienlagerung“ verwendet. Die Prüflinge wurden im Anschluss vermessen und erneut auf ihre elektrischen Eigenschaften untersucht. Proben der Prüflinge wurden den thermischen und chemischen Analysen zugeführt.

Eine statistische Absicherung aller Messergebnisse wurde aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit der Prüflinge nur stellvertretend an ausgewählten Werkstoffen durchgeführt.

## 3.2 Thermische Analyse

Thermische Analyse (TA) ist der Oberbegriff für Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches oder von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen wird [DIN 51007].

Zur Gruppe der thermischen Analyseverfahren zählt eine Reihe von Messmethoden. Die in den gezeigten Untersuchungen angewendeten Methoden sind:

- Thermogravimetrie (TGA)
- Differenzthermoanalyse (DTA)

- Dynamische Differenzkalorimetrie bzw. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

In der praktischen Ausführung kam ein kombiniertes Gerät zum Einsatz, eine so genannte simultane Thermowaage (STA), welches die Messmethoden TGA und DSC in einem Prüfgerät ermöglicht.

### 3.2.1 Thermogravimetrie (TGA)

Bei der TGA wird die Masse einer Probe während des Durchlaufs eines Temperaturzyklus aufgezeichnet. Masseänderungen treten bei Verdampfung, Zersetzung, chemischen Reaktionen und Umwandlungen auf.

Die während der Messung auftretende Massenänderung der Probe wird durch eine elektromagnetisch oder optoelektronisch kompensierte Waage ausgeglichen. Aus dem Kompensationssignal wird die Masse der Probe in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit bestimmt. In Abbildung 3-1 ist eine schematische Darstellung einer horizontalen Thermowaage gezeigt. Daneben werden auch vertikal aufgebaute thermogravimetrische Apparaturen eingesetzt.

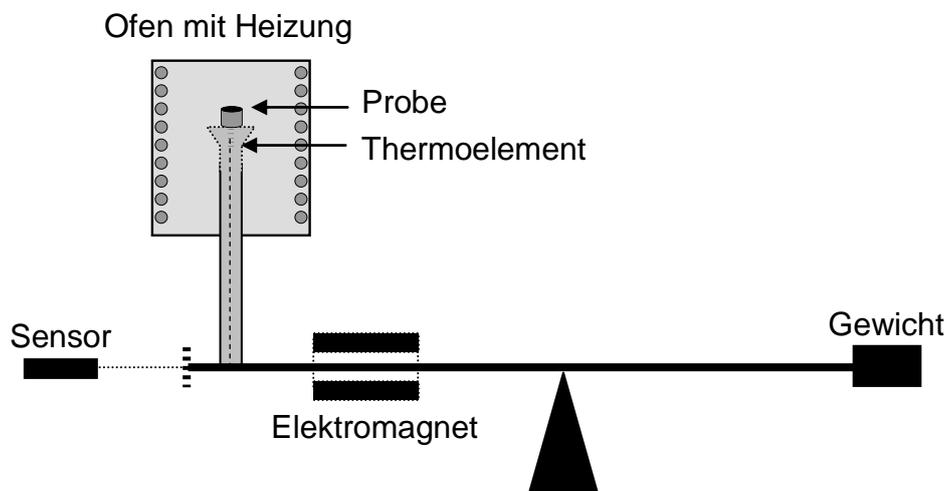


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung einer Thermowaage

Neben reinen Thermowaagen liefern simultane Thermowaagen während eines Aufheizvorgangs gleichzeitig Informationen über die Massenänderung (TGA-Signal) und Temperatur-(DTA-Signal) bzw. Wärmestromänderung (DSC-Signal) der Probe. Auf diese Weise kann beispielsweise ein endothermer Effekt anhand der TGA-Kurve direkt einem mit Masseverlust verbundenen (Abdampfen) oder einem nicht mit Masseverlust verbundenen Vorgang (Schmelzen) zugeordnet werden.

### 3.2.2 Differenzthermoanalyse (DTA)

Die DTA nutzt die Tatsache eines charakteristischen Energieumsatzes beim Phasenübergang eines Werkstoffes zur qualitativen und quantitativen Analyse. Die Messung basiert auf einem Vergleich der Temperaturen der Probe und einer ausgewählten Referenzsubstanz (meist ein leerer Messtiegel) in einer symmetrischen Messkammer. Dabei weist die Referenzsubstanz im zu untersuchenden Temperaturbereich keine Phasenübergänge auf.

Bei konstanter Energiezufuhr (Wärme) durch den Ofen wird über Temperaturfühler die Temperatur unter beiden Tiegeln (Probe und Referenz) gemessen und die Differenz aufgezeichnet. Eine solche Temperaturdifferenz erscheint nur bei Phasenübergängen. Aus dem Kurvenverlauf lassen sich somit Rückschlüsse auf das thermische Verhalten der Probe ziehen.

### 3.2.3 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

#### *Verfahren*

Die Dynamische Differenzkalorimetrie bzw. Differential Scanning Calorimetry (DSC) ist eine aus der DTA weiterentwickelte Methode. Während bei der DTA die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz als Funktion der zugeführten Energie bzw. der Temperatur der Referenzsubstanz direkt aufgezeichnet wird, wird bei der DSC über kalibrierbare Messungen die Wärmestromdifferenz erfasst. Damit können charakteristische Temperaturen und kalorische Kenngrößen ermittelt werden.

Kalorimetrie bezeichnet die Bestimmung der Wärmemenge, die bei der chemischen oder physikalischen Umwandlung eines Stoffes entsteht oder aufgebracht werden muss. Bei der Differenzkalorimetrie wird die Differenz der Energiezufuhr zu einer Materialprobe und einer Referenzprobe als Funktion der Temperatur gemessen. Die Verfahren werden als dynamisch bezeichnet, wenn sich während des Messvorgangs die Temperatur ändert. Ändert sich bei der Umwandlung eines Stoffes die innere Energie dieses Stoffes, welche bei konstantem Druck als Enthalpie bezeichnet wird, so führt dies zu einem abweichenden Verlauf des Wärmestroms von der Basislinie der gemessenen DSC-Kurve. Die Basislinie ist dabei der Teil der aufgenommenen Kurve, in dem keinerlei Umwandlung der Probe stattfindet.

Vorgänge, bei denen der Stoff Wärmeenergie aufnimmt (z.B. Schmelzen, Verdampfen, Glasübergang) führen zu einer Erhöhung der inneren Energie des Stoffes und werden als endotherm bezeichnet. Vorgänge, bei denen der Stoff Wärmeenergie abgibt (z.B. Kristallisation, Härtung, Zersetzung), verringern die innere Energie eines Stoffes und werden als exotherm bezeichnet.

### Aufbau

Bei der Wärmestrom-DSC besteht die Messzelle aus einem Ofen, in dem die Probe und der Referenzwerkstoff zusammen einem vorgegebenen Temperaturverlauf unterworfen werden (Abbildung 3-2). Die Messstellen, deren Temperatur kontinuierlich erfasst wird, befinden sich auf einer wärmeleitenden Metallscheibe. Solange Probe und Referenzwerkstoff dem vorgegebenen Temperaturprogramm des Ofens gleichermaßen folgen, sind die Wärmeströme vom Ofen in die Probe ( $Q_{OP}$ ) und in den Referenzwerkstoff ( $Q_{OR}$ ) gleich, einen linearen Temperaturanstieg vorausgesetzt. In diesem Fall ist auch die Temperaturdifferenz zwischen beiden Messstellen konstant.

Dies ändert sich jedoch, wenn Umwandlungsvorgänge stattfinden. Kommt es z.B. zu einem Schmelzvorgang, bleibt die Temperatur des Probenmaterials trotz des andauernden Heizprogramms hinter der Temperatur des Referenzwerkstoffs zurück, bis genügend Wärmeenergie zugeführt wurde und das Probenmaterial vollständig aufgeschmolzen ist. Die Temperaturzunahme des Referenzwerkstoffs hingegen folgt gleichmäßig dem vorgegebenen Heizprogramm. Aus der dadurch auftretenden Temperaturdifferenz von Referenzwerkstoff und Probenmaterial resultiert die Änderung des Wärmestroms  $\Delta Q$ .

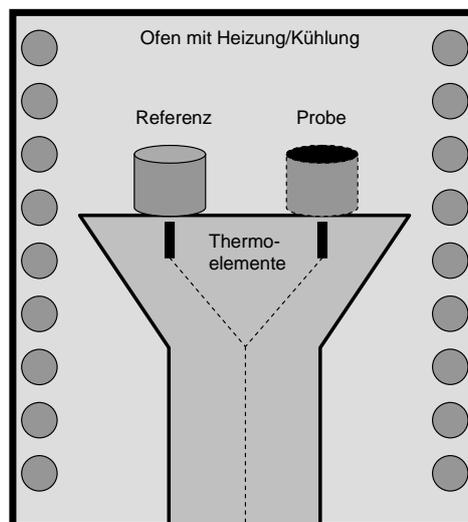


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung eines Differenzkalorimeters

### Auswertung

In Abbildung 3-3 ist ein Ausschnitt einer DSC-Messkurve gezeigt. Der Verlauf zeigt einen endothermen Peak mit einer Stufe in der Enthalpie-Temperatur-Funktion. Dieser gibt Hinweise auf eine Phasenumwandlung, also z. B. polymorphe Umwandlungen (fest/fest), Schmelzen (fest/flüssig), Kristallisationen (flüssig/fest), Verdampfen (flüssig/gasförmig) und Sublimationen (fest/gasförmig). Beim Aufheizen einer Probe erzeugen Schmelzvorgänge und

polymorphe Umwandlungen einen endothermen Peak, beim Abkühlen erzeugen Kristallisationsvorgänge und polymorphe Umwandlungen einen exothermen Peak.

Die Umwandlungstemperatur wird der extrapolierten Peak-Anfangstemperatur  $\mathcal{G}_e$  zugeordnet. Diese ist definiert als der Schnittpunkt der extrapolierten Anfangsbasislinie mit der Wendetangente oder einer Hilfsgeraden durch den linear ansteigenden bzw. abfallenden Teil des endothermen bzw. exothermen Peaks [DIN 51007].

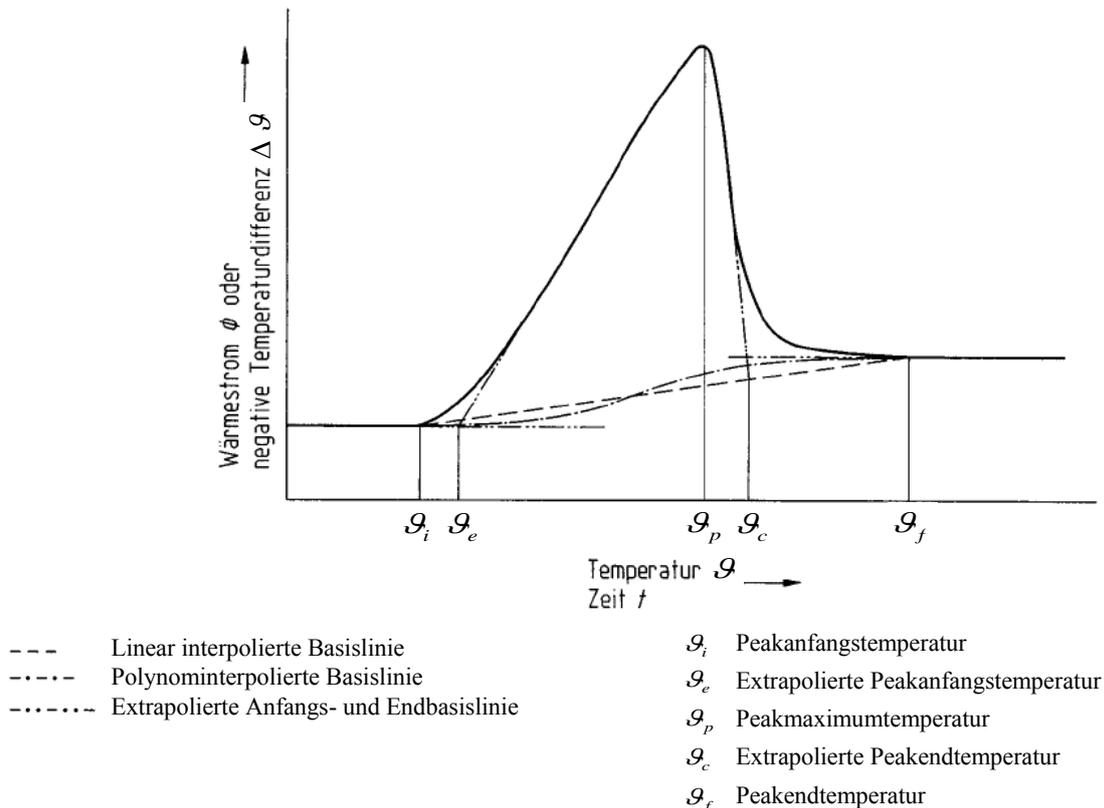


Abbildung 3-3: Endothermer Peak einer Aufheizkurve. Charakteristische Temperaturen und Möglichkeiten der Basislinienkonstruktion bei einem Peak einer Phasenumwandlung [DIN 51007]

Im Allgemeinen besteht eine DSC-Messung aus zwei Aufheizungen. Die Messkurve der ersten Aufheizung wird durch die thermische und mechanische Vorgeschichte der analysierten Probe bestimmt, wohingegen die Messkurve der zweiten Aufheizung Informationen über die Materialeigenschaften der Probe liefert [EHR-03].

Was die Untersuchung der Alterung von Werkstoffen betrifft, so führt **physikalische Alterung** einer Probe zu folgenden Unterschieden in den Messkurven von neuen und gealterten Proben am Beispiel eines teilkristallinen Werkstoffes [EHR-03]:

- Die erste Aufheizung der gealterten Probe zeigt eine höhere Schmelzpeak-Temperatur und einen größeren kristallinen Anteil in Form einer vergrößerten Schmelzenthalpie als die erste Aufheizung der ungealterten Probe
- Die zweiten Aufheizungen von neuer und gealterter Probe unterscheiden sich nicht

**Chemische Alterung** hingegen kann wie folgt erkannt werden:

- Die ersten Aufheizungen von neuer und gealterter Probe zeigen Unterschiede in der Schmelzpeak-Temperatur und in der Größe des kristallinen Anteils, erkennbar an der Schmelzenthalpie
- Die zweite Aufheizung der gealterten Probe zeigt eine verringerte Kristallinität und eine verringerte Peak-Temperatur

#### *Umsetzung*

Das eingesetzte Gerät „Linseis STA-PT700“ fällt in die Kategorie der simultanen Thermowaagen, ermittelt demnach Wärmestrom und Probengewicht in einer einzigen Messung (Abbildung 3-4). Die Auflösung der Waage beträgt 0,5 µg bei einem maximalen Probengewicht von 5 g. Die DSC-Sensoren ermitteln den Wärmestrom in Proben- und Referenztiegel mit einer Auflösung von 0,3 µJ/s.

Die Heizkammer des STA kann mit Heiz- und Kühlraten von bis zu 10 K/min (Kühlen) bzw. 20 K/min (Heizen) einen Temperaturbereich von -150°C bis 700°C abdecken. Die Kühlung erfolgt mit flüssigem Stickstoff, die Beheizung elektrisch über in der Ofenwand eingearbeitete Heizelemente. Der Probenraum kann mit Sauerstoff oder Stickstoff gespült werden, je nach geforderter oxidierender oder inerter Atmosphäre. Das Probengewicht wurde konstant zu 13 mg eingewogen.

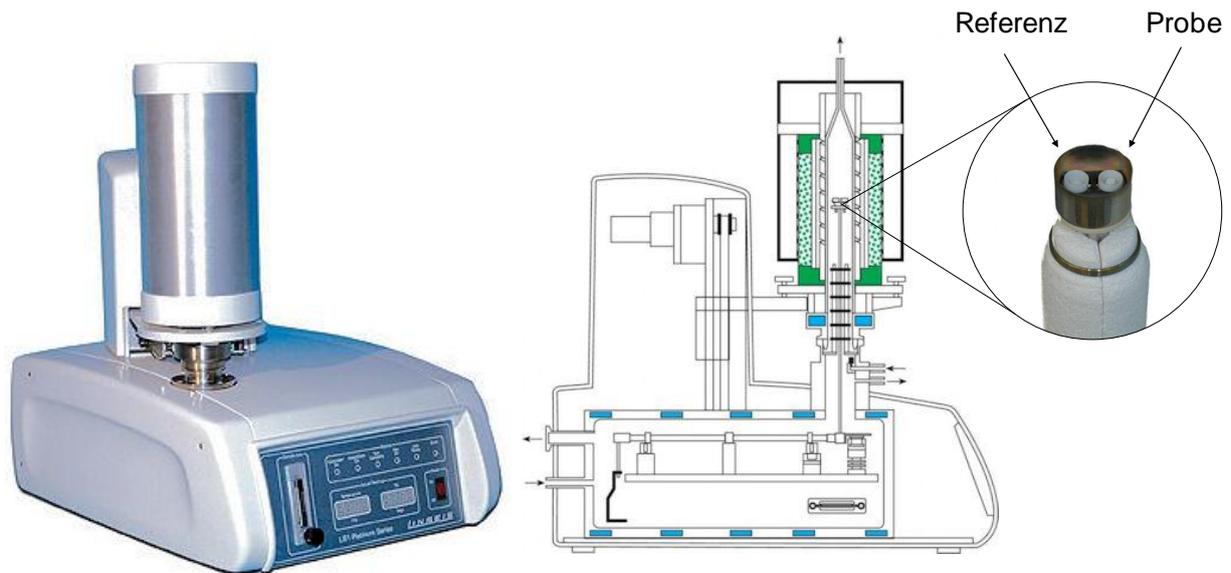


Abbildung 3-4: Linseis STA-PT700, simultane Thermowaage und Differenzkalorimeter

Für alle DSC-Messungen wurde ein zweistufiges Temperaturprogramm durchlaufen (Abbildung 3-5). Ausgehend von Raumtemperatur wurde auf eine Probentemperatur von  $-100^{\circ}\text{C}$  mit einer Rate von  $5\text{ K/min}$  herabgekühlt. Die erste Aufheizung erfolgte mit  $10\text{ K/min}$  bis auf eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur, jedoch unterhalb der Zersetzungstemperatur – je nach Werkstoff etwa im Bereich zwischen  $200^{\circ}\text{C}$  und  $300^{\circ}\text{C}$ . Es folgte eine zweite Abkühlung mit  $5\text{ K/min}$  auf erneut  $-100^{\circ}\text{C}$  mit einer zweiten und abschließenden Aufheizung mit  $10\text{ K/min}$  bis zur Maximaltemperatur von  $700^{\circ}\text{C}$ .

Auf diese Weise wurde in einem Messprogramm eine zweistufige Aufheizung realisiert, welche zum Unterscheiden von physikalischen und chemischen Modifikationen zwingend erforderlich ist.

Trotz der simultanen Messung von Wärmestrom und Gewicht wurden separate TGA-Messungen von allen Werkstoffen Proben in einer Aufheizung ausgehend von Raumtemperatur mit einer Heizrate von  $10\text{ K/min}$  zusätzlich untersucht, da die für die DSC-optimierte zweistufige Aufheizung keine kontinuierliche TGA Messung über das gesamte Temperaturspektrum produzierte.

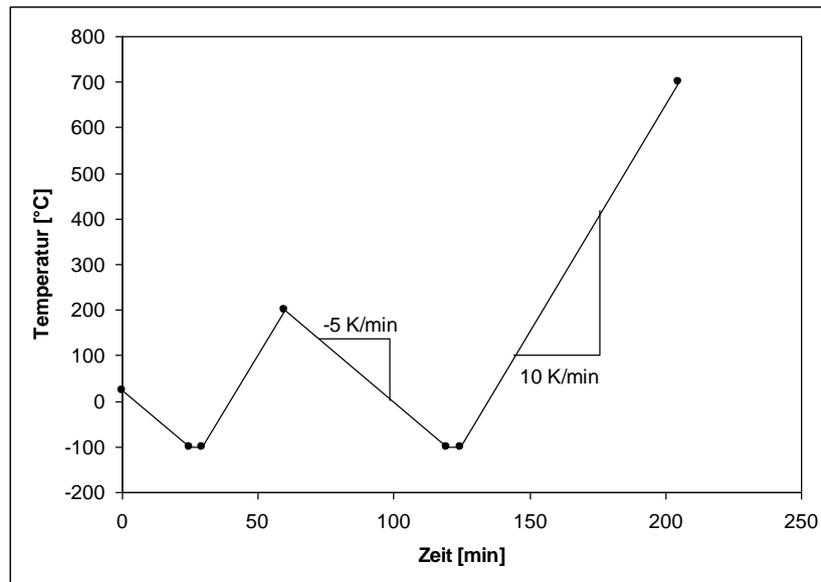


Abbildung 3-5: Temperaturprofil für DSC-Messungen

### 3.2.4 Oxidative Induktionszeit (OIT)

Die Messung elektrischer Werkstoffeigenschaften allein ist wenig geeignet, um thermisch-oxidative Degradationseffekte zu untersuchen [ANA-92a]. Aufgrund des mit einer Oxidation verbundenen kalorimetrischen Effektes lassen sich mit Hilfe einer DSC unter Sauerstoffatmosphäre Informationen über den thermisch-oxidativen Abbau eines Werkstoffes gewinnen. Zwei Methoden haben sich bewährt:

- Dynamische OIT: Aufheizung unter Sauerstoff bis zur Zersetzung  
Ergebnis: Oxidationsinduktionstemperatur ( $\vartheta_{OIT}$ )
- Statische OIT: inerte Aufheizung, Umschaltung auf oxidierende Atmosphäre bei konstanter Temperatur  
Ergebnis: Oxidationsinduktionszeit ( $t_{OIT}$ )

Die Oxidationsinduktionstemperatur bzw. -zeit ist eine Eigenschaft von Kunststoffen, die überwiegend durch die Stabilisatoren bedingt wird [EHR-07]. Die Korrelation zwischen der OIT-Zeit und der Konzentration an Antioxidantien konnte in der Literatur bereits mehrfach nachgewiesen werden (s.u.).

#### *Dynamische OIT*

Bei der dynamischen Messung wird eine Probe in Sauerstoffatmosphäre einer Temperaturrampe mit 10 K/min ausgehend von Raumtemperatur (RT) bis zur Zersetzung des

Werkstoffes unterzogen (Abbildung 3-6). Dabei tritt bei schmelzbaren Kunststoffen zunächst das Schmelzen des Werkstoffes als endothermer Peak in Erscheinung. Der oxidative Abbau ist durch ein exothermes Abweichen der Wärmestromkurve von der Basislinie (hier: nach oben) erkennbar, setzt bei Erreichen einer gewissen Schwellentemperatur ein und beschleunigt sich mit zunehmender Temperatur. Die Oxidationsinduktionstemperatur ( $\vartheta_{OIT}$ ) wird als Schnittpunkt der Tangenten an Basislinie und Steilanstieg extrapoliert.

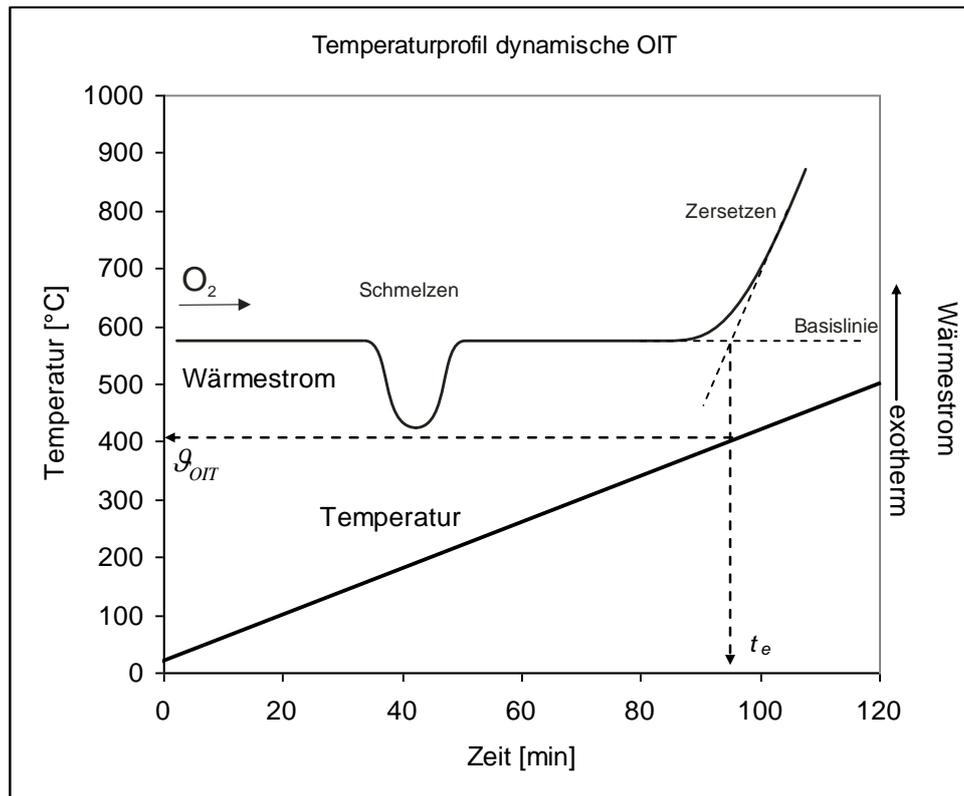


Abbildung 3-6: Schematischer Temperatur- und Wärmestromverlauf einer dynamischen OIT-Messung am Beispiel eines schmelzbaren Kunststoffes

Der Vorteil des Verfahrens liegt im niedrigen Zeitaufwand, der Nachteil in der geringen Empfindlichkeit gegenüber Veränderungen in der Wirksamkeit der Stabilisatoren, bedingt durch die im Versuchsablauf stetig steigenden Temperaturen. Feine Unterschiede in der Wirksamkeit der Stabilisatoren können deshalb mit dem dynamischen Verfahren nicht ermittelt werden [EHR-07]. Im Gegenzug eignen sich nahezu alle Kunststoffe für diese Messmethode.

*Statische OIT*

Bei dem statischen OIT-Verfahren wird eine Probe unter inerte Stickstoff-Atmosphäre auf eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur (falls vorhanden), aber unterhalb der Pyrolysetemperatur, aufgeheizt (Abbildung 3-7). Das Spülgas im Probenraum wird bei konstanter Temperatur innerhalb weniger Sekunden von Stickstoff auf Sauerstoff umgestellt. Die oxidative Zersetzung der Probe beginnt mit einiger Verzögerung nach der Umschaltung und wird als Schnittpunkt der extrapolierten Basislinie und der Tangente des oxidativen Anstiegs ermittelt. Die Oxidationsinduktionszeit ( $t_{OIT}$ ) wird als Zeitspanne ab dem Gaswechsel ( $t_{N_2/O_2}$ ) bis zum extrapolierten Oxidationsbeginn ( $t_e$ ) bestimmt.

Das Verfahren wurde genormt in [ASTM D 3895] und [ISO 11357-6], wobei jedoch dem Experimentator zahlreiche Freiheitsgrade offen gelassen werden, wie beispielsweise die stationäre Haltetemperatur.

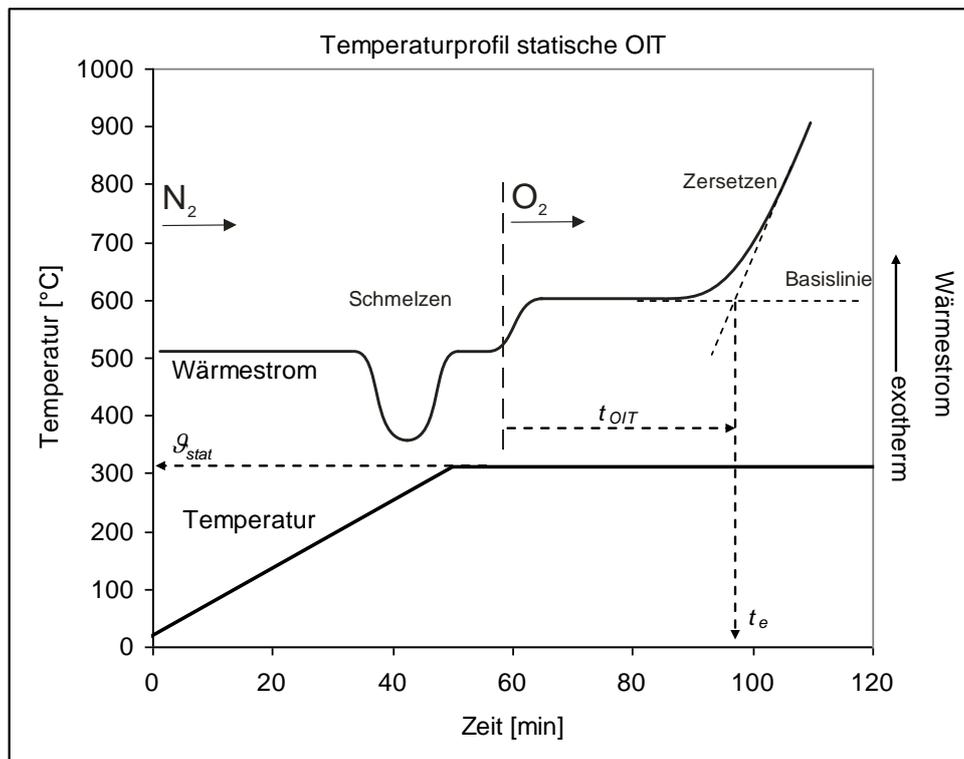


Abbildung 3-7: Schematischer Temperatur- und Wärmestromverlauf einer statischen OIT-Messung am Beispiel eines schmelzbaren Kunststoffes

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Möglichkeit, feine Abstufungen der Wirksamkeit von Stabilisatoren zu erfassen.

Zur Ermittlung einer aussagekräftigen Prüftemperatur sind Vorversuche mit dem dynamischen Verfahren notwendig [EHR-07]. Das statische Verfahren wird bevorzugt für

langzeitig thermisch belastete Kunststoffe eingesetzt. Für einige Stabilisatorsysteme, wie sterisch gehinderte Amine, ist das statische Verfahren jedoch ungeeignet [THO-98] (vgl. Aufzählung im folgenden Abschnitt). Gerade bei Hochtemperaturpolymeren gestaltet es sich mitunter als schwierig, die geeignete Haltetemperatur zwischen sofortiger Oxidation und keiner Oxidation innerhalb des Messzeitraumes zu bestimmen.

### *Einschränkungen*

Aufgrund der vom Experimentator festzulegenden Haltetemperatur des stationären Verfahrens sind vergleichbare Aussagen nur bei übereinstimmender Haltetemperatur möglich. Da diese Temperatur jedoch den zu beurteilenden Stabilisatoren angepasst werden muss, sind sinnvolle Vergleiche oftmals nur innerhalb eines Stabilisatorsystems zu machen [MAS-97]. Es konnte theoretisch gezeigt und empirisch bestätigt werden [MAS-97], dass die Abhängigkeit der OIT-Zeiten von der stationären Haltetemperatur  $\mathcal{G}_{stat}$  dem Arrhenius-Gesetz folgt:

$$\ln(t_{OIT}) = A + \frac{E_a}{k \cdot \mathcal{G}_{stat}} \quad (\text{Gl. 3-1})$$

mit  $A$ : Stoffkonstante,  $k$ : Boltzmannkonstante,  $E_a$ : Aktivierungsenergie

Eine festgeschriebene Temperatur von 300°C im statischen OIT-Verfahren für HD-Polyethylene wird in [GRI-03] gegeben. Diese ist jedoch willkürlich gewählt und damit nicht aussagekräftiger als eine vom Experimentator gewählte Temperatur. Eine universale Anwendung auf alle Werkstoffe ist ohnehin nicht denkbar, da verschiedenartige Stabilisatorsysteme unterschiedliche Haltetemperaturen erforderlich machen. Das Wissen, dass ein Werkstoff eine bestimmte OIT-Zeit nach [GRI-03] besitzt, sagt nichts über die Qualität des eingesetzten Werkstoffes oder seine Lebensdauer aus [THO-98].

Die Prüfung der Oxidationsinduktionstemperatur und -zeit findet üblicherweise bei Temperaturen weit oberhalb des Schmelzpunktes statt und damit jenseits des für den Gebrauch üblichen Temperaturbereichs. Dies führt zu folgenden weiteren Effekten [EHR-03]:

- Phosphite und Phosphonite bewirken bei hohen Prüftemperaturen lange OIT-Zeiten, sind jedoch bei Gebrauchstemperaturen weniger effektiv
- Niedermolekulare phenolische Verbindungen sind unter den Bedingungen der OIT-Prüfungen flüchtig, während sie bei erhöhten Einsatz- oder Prüftemperaturen zur Langzeit-Thermostabilität beitragen können
- Bei hochmolekularen Antioxidantien (sterisch gehinderte Phenole) korreliert die OIT gut mit der Konzentration des Antioxidans, dennoch sind die OIT-Werte nicht auf das Langzeitverhalten extrapolierbar

- Lichtschutzstabilisatoren (HALS) auf der Basis sterisch gehinderter Amine sind bei Prüftemperaturen um 200°C nicht als Radikalfänger aktiv. In Ofenalterungsversuchen bei erhöhten Gebrauchstemperaturen ist ihr Beitrag zur Langzeitstabilität jedoch beträchtlich

Daneben finden bei hohen Temperaturen Reaktionen statt, die bei tiefen Temperaturen nicht aktiviert werden. Es besteht außerdem die Möglichkeit, dass sich Additive verflüchtigen oder verdampfen und damit die Oxidationsinduktionszeit im Vergleich zu den Betriebsbedingungen verfälschen [THO-98].

Bei teilkristallinen Thermoplasten sammeln sich die Stabilisatoren in den amorphen Bereichen. Nach Aufschmelzen der Kristallite steigt die Beweglichkeit und Löslichkeit der Stabilisatoren abrupt. Sie verteilen sich auf die ganze Masse, ihre lokale Konzentration und damit ihre Wirksamkeit sinken [EHR-03].

Neben der Haltetemperatur wurden weitere Einflussgrößen bei der Bestimmung der Oxidationsinduktionstemperatur und -zeit ermittelt:

- Probenvorbereitung
- Einwaagemenge
- Tiegelwerkstoff
- Messprogramm
- Auswertung
- Interpretation

Umfangreiche Untersuchungen der Auswirkungen verschiedener Einflüsse und eine Empfehlung geeigneter Versuchsparameter wurde gegeben von [MAS-97] und [BUL-88]. Bei Protokollierung des Versuchsablaufs konnte zur Reproduzierbarkeit von statischen OIT-Messungen ein Variationskoeffizient der Oxidationsinduktionszeit  $t_{OIT}$  von maximal 5% nachgewiesen werden, für längere OIT-Zeiten deutlich darunter (bis 1%).

#### *OIT in der Alterungsuntersuchung*

Eine wesentliche Folge der Alterung von thermisch stabilisierten Polymeren unter dem Einfluss von Wärme und Sauerstoff ist der Abbau von Antioxidantien. Die Oxidationsinduktionszeit ist ein weitgehend von der Konzentration der Antioxidantien im Polymer bestimmter Parameter. Die Messung von Veränderungen in der Oxidationsinduktionszeit aufgrund von Belastungen kann daher Informationen über den Alterungszustand eines Werkstoffes geben [BEL-90]. Der Zusammenhang zwischen OIT-Zeit und Antioxidanskonzentration wurde nachgewiesen in [ANA-92b], [BAR-01] und [MAS-96].

Eine mögliche Radikalkettenreaktion beim thermo-oxidativen Abbau im oxidierbaren Polymer stellt sich wie folgt dar [MAS-92]:

- (1)  $RH + E_a \rightarrow R\bullet$
- (2)  $R\bullet + O_2 \rightarrow ROO\bullet$
- (3)  $ROO\bullet + RH \rightarrow ROOH + R\bullet$
- (4)  $ROO\bullet + AH \rightarrow \text{Reaktionsabbruch}$

Dabei stellt RH das ungealterte Polymer dar, ROO• ein Peroxidradikal, ROOH ein Hydroperoxid und AH das primäre Antioxidans-Molekül, ein Radikalfänger und  $E_a$  eine Aktivierungsenergie. Dabei folgt auf Reaktion (2) ohne Stabilisator die Reaktion (3) mit Bildung eines neuen Radikals, welches zur Erhaltung der Kettenreaktion beiträgt. Im Falle der Anwesenheit eines Antioxidans (AH) wird die Reaktion ohne weitere Radikalbildung beendet, das Antioxidans wird verbraucht (4).

Der Abbau des Antioxidans über der Zeit folgt der Gesetzmäßigkeit [MAS-92]:

$$\frac{d(C_{AH})}{dt} = -G(T) \cdot D_R \quad (\text{Gl. 3-2})$$

mit  $G$  und  $D_R$ : Reaktionsraten, teilweise temperaturabhängig,  $C_{AH}$ : Konzentration der Antioxidantien.

Der Stabilisatorabbau erfolgt demnach linear mit der Zeit und wird durch Temperaturerhöhung beschleunigt. Nachdem die Oxidationsinduktionszeit in Zusammenhang mit der Konzentration der Antioxidantien steht, wird sich diese mit fortschreitender Alterung verringern. Die Abhängigkeit der OIT-Zeit von der Konzentration der Antioxidantien kann mit folgender Gleichung beschrieben werden [MAS-92]:

$$t_{OIT}(C_{AH}) = C \cdot e^{\Theta C_{AH}} \quad (\text{Gl. 3-3})$$

mit  $C$ : Stoffkonstante,  $C_{AH}$ : Konzentration der Antioxidantien,  $\Theta$ : Konzentrationsfaktor.

Trotz der vielen stoffabhängigen Konstanten, welche diese Abschätzungen benötigen, kann das zu Grunde liegende Verhalten klar formuliert werden: die OIT-Zeit nimmt exponentiell mit der Konzentration an Antioxidantien ab.

Aufgrund dieses Zusammenhangs wurde die Bestimmung der Oxidationsinduktionszeit bereits mehrfach zur Alterungsuntersuchung in speziellen Anwendungen herangezogen. K. Anandakumaran zeigte in [ANA-92a] und [ANA-92b] eine Untersuchung des thermisch-oxidativen Abbaus von vernetzten Polyethylen- und Polyethylen/Polypropylen-isolierten Leitungen aus dem Kraftwerksbereich anhand von Ofenalterung und thermischer Analyse. Es

wurde nachgewiesen, dass die OIT-Zeiten bereits eine signifikante Abnahme zeigen, noch bevor messbare Veränderungen an elektrischen Eigenschaften auftraten. Während der verdeckten Induktionsperiode der Degradation ist die OIT demnach ein sehr empfindliches Messinstrument.

L. Mason untersuchte in [MAS-92] die Alterung von mit vernetzten Polyethylen (PE-X) isolierten Leitungen eines Kernkraftwerks durch radioaktive Strahlung (welche ebenso die thermisch-oxidative Belastung zu einem Radikalketten-Abbaumechanismus führt) mittels der Oxidationsinduktionszeit. In [MAS-96] und [MAS-97] führte er diese Betrachtungen an Isolierwerkstoffen aus EPDM und PE-X fort und gab Empfehlungen einer Standardisierung bei der Bestimmung der Oxidationsinduktionszeit. Eine Abnahme der OIT-Zeiten mit steigender Temperatur und Dauer einer thermischen Lagerung konnte nachgewiesen werden.

Einen ähnlichen Zusammenhang für die Photooxidation stellte [ROS-82] an Folien aus thermostabilisiertem Polypropylen fest. Eine Nachweisbarkeit des photooxidativen Abbaus, der im Mechanismus dem thermischen Abbau gleicht, mit Hilfe der thermischen Analyse wurde gezeigt.

[BAR-01] betrachtete polymere Isolierwerkstoffe von Leitungsisolierungen im Kernkraftwerksbereich. Eine Korrelation der OIT-Zeiten mit den Ergebnissen von mechanischen Zugversuchen an gealterten Werkstoffen konnte hergestellt werden. Es konnte außerdem nachgewiesen werden, dass bereits oxidierte und brüchige Werkstoffe in der OIT-Messung keine Reaktion mehr hervorrufen.

G. Montanari betrachtete Niederspannungs-Leitungsisolierungen aus vernetztem Polyethylen für den Einsatz bei Temperaturen bis 90°C, welche in Ofenlagerung gealtert wurden. In [MON-91] und [MON-92] wurde die Übereinstimmung der Messungen der OIT-Zeiten mit klassischen Methoden zur Alterungs- und Lebensdauerermessung (Belasten der Werkstoffe, elektrische Eigenschaften messen, Zeitspanne auf Lebensdauer extrapolieren) dargestellt.

[CAM-03] zeigte bei der Untersuchung von elektrisch und thermisch gealterten PE-X-isolierten 90-kV-Leitungen, dass die thermo-oxidative Degradation die elektrischen Eigenschaften von vernetzten Polyethylen-Kabeln negativ beeinflusst. Ein Zusammenhang zwischen Feldalterung und Oxidationsinduktionszeit konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Eine Übereinstimmung der OIT-Messungen mit chemischen Veränderungen eines thermisch und elektrisch gealterten Isolierwerkstoffes wurde mittels Infrarot-Spektroskopie der gealterten Proben gezeigt.

[WIL-98] und [DIS-92] führten Untersuchungen an einem im Einsatz ausgefallenen PE-X-isolierten 14-kV-Kabel durch und wiesen auf den Zusammenhang zwischen Oxidation, Kettenbrüchen und in der Folge auf eine Veränderung von weitgehend hydrophobem zu

hydrophilem Verhalten bei Polyethylen hin. Eine zentrale Rolle der Oxidation bei der Bildung von Water-Trees konnte ebenfalls gezeigt werden.

Eine Lagerung von Werkstoffen ohne einhergehende (thermische o.ä.) Belastung führte in [MAS-97] nicht zu einer Veränderung in der OIT-Zeit.

### **3.2.5 Analyse flüchtiger Bestandteile**

Die thermische Analyse im Differenzkalorimeter oder der Thermowaage gibt quantitative Informationen über die Umwandlungs- und Zersetzungsvorgänge von Werkstoffproben unter erhöhter Temperatur. Um Aussagen über die Zusammensetzung der gasförmigen Abbauprodukte der erhitzten Werkstoffe zu erhalten, ist eine chemische Analyse der Emissionen erforderlich.

Die verfügbare Versuchsanlage erlaubte keine Kombination der thermischen Analyse mit einer nachgeschalteten Gasuntersuchung. Daher wurden unbehandelte Werkstoffproben in einer separaten Untersuchung auf ihre Ausgasungen analysiert.

Die Versuchsdurchführung gestaltete sich nach dem Industriestandard [VDA-278]. Dieser orientiert sich an den Vorgaben der Norm [DIN EN ISO 16017] zur Thermodesorption. Bei diesem Verfahren wird eine kleine Werkstoffprobe in einem Prüfröhrchen eines Thermodesorbers auf 120°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur gehalten. Die entstehenden Gase werden in einer Kryotrap (kryogene Gasfalle) über einen Zeitraum von 60 Minuten gesammelt. Im Anschluss werden die Emissionsgase in ein Analysensystem aus Gaschromatograph und Massenspektrometer überführt. Als Resultat erhält man die Gaszusammensetzung in Einheiten µg/g Toluoläquivalent (TÄ).

### **3.2.6 Infrarot-Spektroskopie**

Zum Nachweis von Abbaureaktionen und chemischen Modifikationen von Werkstoffen wurden Infrarot-Spektroskopie-Untersuchungen durchgeführt. Es kam dabei ein Messgerät zum Einsatz, das sich der Methode der Fourier-transformierten Infrarot-Spektroskopie (FTIR) bedient. Ein Messaufbau dieser Art besteht im Wesentlichen aus einer Strahlungsquelle, einem Interferometer sowie einem Strahlungsdetektor und dient dazu, Absorptionslinien im Reflektions- oder Transmissionsspektrum von Werkstoffen zu bestimmen.

Allgemein wird bei der Spektroskopie eine Werkstoffprobe von einer Strahlungsquellen beleuchtet. Ein hinter der Probe befindlicher Sensor bestimmt mittels Inteferenzverfahren für jede Wellenlänge die durch die Probe transmittierte oder an der Probe reflektierte Strahlungsleistung. Verschiedene Moleküle der Werkstoffprobe treten mit unterschiedlichen Wellenlängen in Resonanz und erzeugen Absorptionen im Spektrum. In der fourier-

transformierten Darstellung über der Wellenzahl treten die Resonanzen als Absorptionspeaks in Erscheinung. Mittels Vergleichsdatenbanken lassen sich gefundene Peaks bestimmten Molekülen zuordnen. Dabei sind die tabellierten Resonanzgebiete jedoch nicht immer scharf begrenzt und zeigen häufig Überschneidungen, so dass eine Zuordnung ohne genaue Kenntnis des untersuchten Stoffes nur schwer möglich ist.

Durch Abbau, Aufbau oder Neuentstehung von Peaks bei gleichen Proben mit unterschiedlicher Vorbehandlung können chemische Veränderungen in den Werkstoffen nachgewiesen werden.

In den Untersuchungen zur Medienbeständigkeit wurden flüssige Proben im Transmissionsverfahren mit einer Probendicke von 25 µm und feste Proben im Reflektionsverfahren vermessen. Aus den Resultaten wurden Extinktionswerte  $A$  gebildet, welche sich bestimmen aus:

$$A = \log(100/T_{\%}) \quad (\text{Gl. 3-4})$$

mit  $T_{\%}$ : die transmittierte Strahlungsenergie in %.

### 3.3 Künstliche Alterung

Die Bewertung der Alterung von Werkstoffen erfolgte stets in einem Vergleich von Eigenschaftsprofilen von neuen, unbehandelten Prüflingen mit Prüflingen, die einer gewissen Belastung ausgesetzt worden waren, welche als gealterte Prüflinge bezeichnet wurden.

Um einen Zustand künstlicher Alterung an Werkstoff- und Kabelprüflingen zu erzeugen, wurde eine Reihe von Alterungsbehandlungen auf die Versuchsmuster angewendet. Es wurde sich auf die als dominierende Belastungen identifizierten Einflüsse beschränkt, so dass Behandlungen thermischer, mechanischer und chemischer Art vorgenommen wurden. Eine kombinierte Belastung erfolgte nicht.

#### 3.3.1 Thermische Alterung

Die thermische Alterung wurde anhand der Norm [ISO 6722] durchgeführt. Die Isolierwerkstoffe werden anhand ihrer Dauergebrauchstemperatur in folgende Klassen eingeteilt:

Klasse	Dauergebrauchstemperaturbereich
A	-40°C bis 85°C

B	-40°C bis 100°C
C	-40°C bis 125°C
D	-40 °C bis 150°C
E	-40°C bis 175°C
F	-40°C bis 200°C
G	-40°C bis 225°C
H	-40°C bis 250°C

Tabelle 3-2: Temperaturklassen und Dauergebrauchstemperaturbereich von Leitungen im Kraftfahrzeug bis 600 V AC und DC nach [ISO 6722]

Die Belastung erfolgte in einem Umluftofen über eine Zeitspanne von 240 Stunden („Kurzzzeitalterung“) oder 6 Stunden („thermische Überlast“). Kabelprüflinge wurden in einer minimalen Länge von 350 mm präpariert und hängend im Ofen platziert, so dass ein Kontakt der Prüflinge untereinander und mit Einbauten weitgehend vermieden wurde. Plattenprüflinge wurden in verschiedenen Abmessungen in analoger Weise im Ofen platziert. Die Lagerungstemperaturen für die beiden durchgeführten Belastungen nach Norm [ISO 6722] sind gegeben durch:

Klasse	Temperatur (°C) „Kurzzzeitalterung“ (240 h)	Temperatur (°C) „thermische Überlast“ (6 h)
A	110 ± 2	135 ± 3
B	125 ± 3	150 ± 3
C	150 ± 3	175 ± 3
D	175 ± 3	200 ± 3
E	200 ± 3	225 ± 4
F	225 ± 4	250 ± 4
G	250 ± 4	275 ± 4
H	275 ± 4	300 ± 4

Tabelle 3-3: Lagertemperaturen zur Ofenalterung nach [ISO 6722]

Im Anschluss an die thermische Belastung wurden die Prüflinge für 24 Stunden in Normklima (23°C / 50% rel. Luftfeuchtigkeit nach [DIN EN ISO 291]) konditioniert, bevor eine weitere Messung von Werkstoffeigenschaften erfolgte.

### 3.3.2 Medienbeständigkeit

Die Methoden zur Bestimmung der Medienbeständigkeit von Isolierwerkstoffen sind ausführlich dargelegt in [GS 95007-1] und [ISO 6722]. Dieser für Niederspannungs- und Batterieleitungen entworfene Industriestandard spiegelt zwar die Spannungsbelastungen des Hochspannungs-Bordnetzes nicht wieder, bildet jedoch sehr gut die thermischen und chemischen Belastungen eines Isolierwerkstoffes im Umfeld eines Kraftfahrzeuges ab. Eine kritische Betrachtung der Eignung in Bezug auf Hochvolt-Leitungen ist aus wissenschaftlicher Sicht jedoch notwendig.

Es wird eine Liste von Medien angegeben, gegen die der Isolierwerkstoff eine gewisse Beständigkeit aufweisen muss (Auszug: Tabelle 3-4). Die Einteilung erfolgt in Pflichtprüfungen und optionale Prüfungen. Die Prüflinge werden für eine Dauer von 20 Stunden bei der gegebenen Temperatur einem Medium ausgesetzt. Der Außendurchmesser darf sich um nicht mehr als den gegebenen Wert vergrößern.

Medium	Temperatur (°C)	Dauer (h)	Zulässige Vergrößerung des Durchmessers (%)	Klassifikation
Benzin	23 ± 5	20	15	Pflicht
Diesel	23 ± 5	20	15	Pflicht
Motoröl	50 ± 3	20	15	Pflicht
Ethanol	23 ± 5	20	15	Optional
Lenkgetriebeöl	50 ± 3	20	30	Optional
Getriebeöl	50 ± 3	20	25	Optional
Kühlerflüssigkeit	50 ± 3	20	15	Optional

Tabelle 3-4: Medienliste nach [ISO 6722]

Aufgrund von Voruntersuchungen und theoretischen Überlegungen zur Löslichkeit der relevanten Polymere wurden die drei als Pflichtprüfung klassifizierten Medien für die

Messreihen ausgewählt: Benzin, Diesel und Motoröl. Die Zusammensetzung der einzelnen Medien ist ausführlich in [DIN ISO 1817] spezifiziert. Eine Kombination von Belastungen ist im Group-Standard nicht vorgesehen und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt, um die Alterungseffekte sauber trennen zu können.

### 3.4 Eigenschaften von Isolierwerkstoffen

Eine Reihe elektrischer Eigenschaften wurde ausgewählt, um den (Alterungs-) Zustand von Isolierwerkstoffen zu bestimmen.

#### 3.4.1 Spezifischer Durchgangswiderstand

##### *Werkstoffprüfung*

Der spezifische elektrische Durchgangswiderstand wurde an Plattenprüflingen nach [VDE 0303-30] ermittelt, sowie an Kabelprüflingen nach [ISO 6722]. Zur Messung an Plattenprüflingen kamen zylindrische Elektrodenanordnungen mit Schutzring in verschiedenen Abmessungen zum Einsatz (Abbildung 3-8). Die Prüfspannung von 500 V DC wurde von einer Gleichspannungsquelle mit einer maximalen Welligkeit von 100  $\mu$ V bereitgestellt, die Strommessung erfolgte einheitlich 60 Minuten nach Anlegen der Spannung gemäß [VDE 0303-30] mit einem Messgerät vom Typ „Keithley Picoamperemeter 6487—

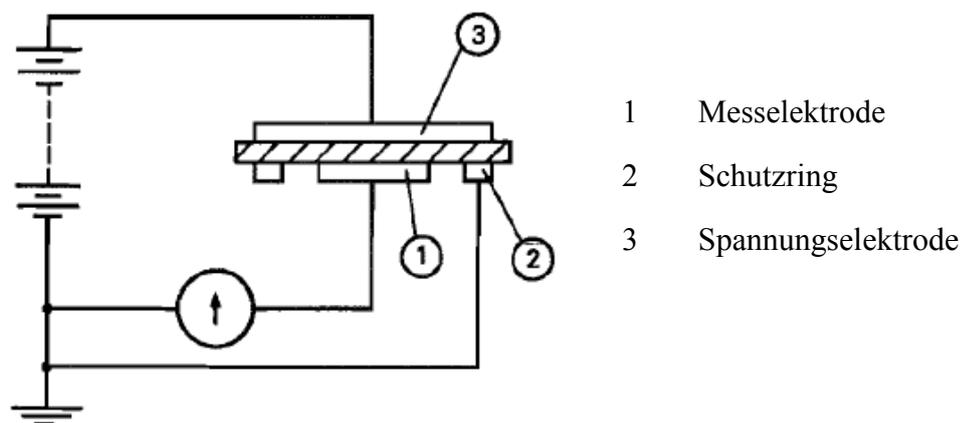


Abbildung 3-8: Messaufbau zum Bestimmen des Durchgangswiderstandes nach [VDE 0303-30]

##### *Werkstoffprüfung am Kabel*

Ein Versuchsaufbau zur Bestimmung des Durchgangswiderstandes von Kabelprüflingen wurde nach [GS 95007-2] (analog zu [ISO 6722]) erstellt (Abbildung 3-9). Ein 2500 mm

langer Abschnitt der Leitung wurde in 5%-ige Kochsalzlösung getaucht. Mit einer Konstantspannungsquelle wurde zwischen dem Leiter des Kabels und der Salzlösung eine Gleichspannung von bis zu 500 V DC eingepreßt. Der Strom durch die Isolierung wurde mit einem zur Werkstoffprüfung identischen Messgerät bestimmt. Zur Vermeidung von Streuströmen über die Leitungsoberfläche wurde der Versuchsaufbau um Schutzringelektroden an den losen Enden des Kabelprüflings ergänzt. Die Widerstandsmessung erfolgte 10 Minuten nach Anlegen der Prüfspannung.

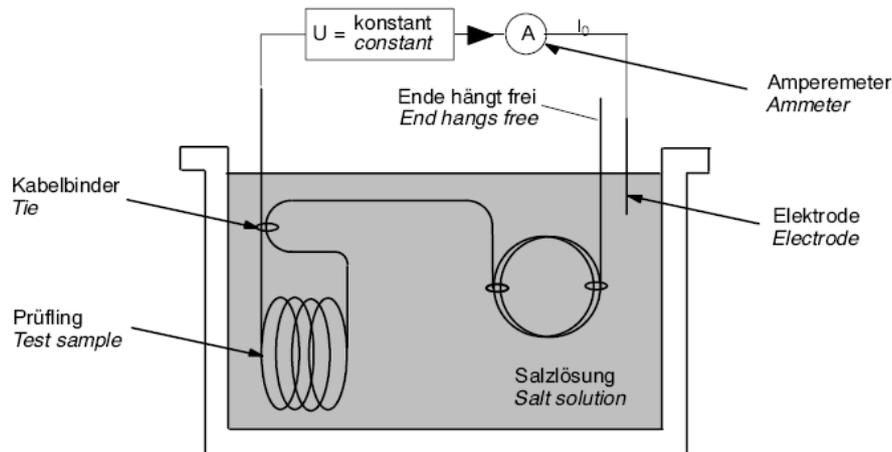


Abbildung 3-9: Versuchsaufbau zur Hydrolysebelastung nach [GS 95007-2]

Der gemessene Strom bzw. Isolationswiderstand lässt sich in einen spezifischen Volumenwiderstand der Isolierung umrechnen:

$$\rho = \frac{2 \cdot \pi \cdot l \cdot U}{I \cdot \ln\left(\frac{D}{d}\right)} \quad (\text{Gl. 3-5})$$

mit	$I$	gemessener Strom
	$U$	angelegte Spannung
	$l$	Leitungslänge
	$\rho$	spez. Durchgangswiderstand
	$D$	Außendurchmesser der Isolierung
	$d$	Innendurchmesser der Isolierung

*Prüfverfahren im Vergleich*

Aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit an Prüfmustern konnten nicht in allen Fällen Kabel- und Werkstoffprüflinge in die Untersuchung mit eingebunden werden. Ein Vergleich der Ergebnisse der unterschiedlichen Prüfmethoden war daher erforderlich. Anhand ausgewählter Prüflinge, welche als Werkstoff- und als Kabelmuster vorlagen, konnte die Vergleichbarkeit der Messverfahren beurteilt werden (Abbildung 3-10).

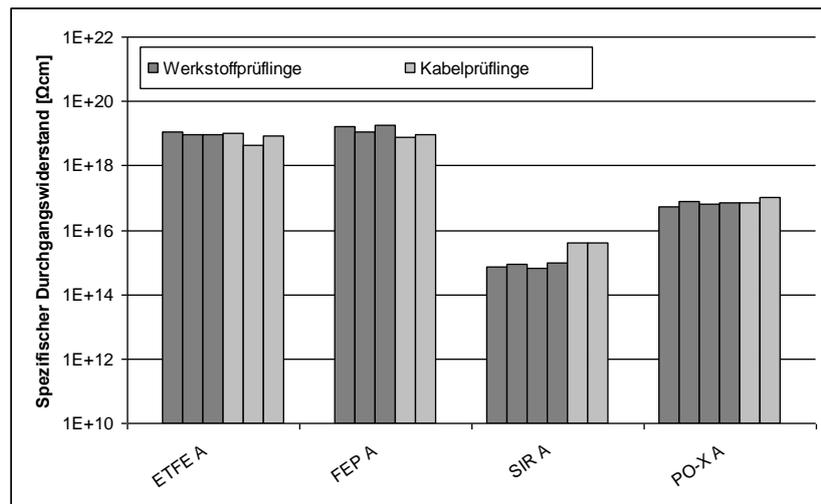


Abbildung 3-10: Spez. Durchgangswiderstand von Werkstoffprüflingen und Kabelprüflingen nach [ISO 6722] und [VDE 0303-30]

Trotz der sehr unterschiedlichen Prüfvorschriften nach ISO und VDE zeigten die ermittelten Werte des spezifischen Durchgangswiderstandes eine gute Übereinstimmung. Eine Abweichung der Stichproben von einer gemeinsamen Grundgesamtheit kann mit einer statistischen Sicherheit von 95% jeweils verneint werden (doppelter t-Test mit Irrtumswahrscheinlichkeit  $\alpha = 0,05$ ).

Lediglich im Falle des niederohmigen Silikon-Elastomers SIR A zeigte sich ein Unterschied. Die Erfahrungen mit Messwerten der spezifischen Widerstandsmessungen zeigen jedoch, dass Abweichungen weniger einer Größenordnung nicht ungewöhnlich sind.

*Statistische Absicherung*

Aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit an Prüflingen mancher Werkstoffe wurde eine statistische Absicherung stellvertretend an ausgewählten Werkstoffen vorgenommen. Vom Werkstoff ETFE B wurde an acht Prüflingen der spezifische Durchgangswiderstand gemessen (Abbildung 3-11). Alle Einzelmesswerte liegen in einer engen Bandbreite um einen Mittelwert von  $8,0 \cdot 10^{18} \Omega\text{cm}$ . Ein Iterationstest nach Wald-Wolfowitz [HAU-84] konnte die

Unabhängigkeit der Realisierungen mit einer statistischen Sicherheit von 95% bestätigen. Ein Test auf Ausreißer nach Dixon [SAC-71] konnte an allen Realisierungen verneint werden.

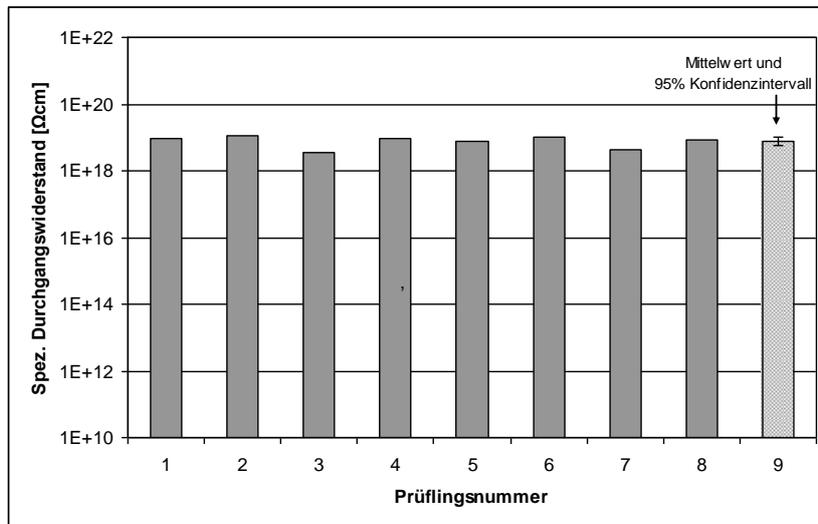


Abbildung 3-11: Spez. Durchgangswiderstand von Prüflingen des Werkstoffs ETFE B neu

Alle Prüflinge wurden im Ofen für 240 Stunden bei 200°C gelagert und im Anschluss erneut auf den spezifischen Durchgangswiderstand vermessen (Abbildung 3-12). Alle Einzelwerte hatten sich um rund zwei Größenordnungen verringert, der Mittelwert lag bei  $1,3 \cdot 10^{16} \Omega\text{cm}$ . Die statistischen Tests führten im Vergleich zu den Tests vor der Belastung zu identischen Ergebnissen.

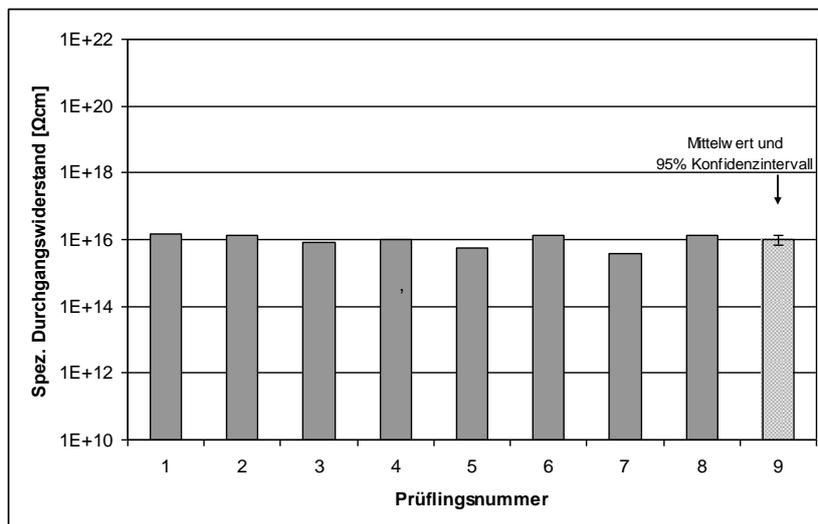


Abbildung 3-12: Spez. Durchgangswiderstand von Prüflingen des Werkstoffs ETFE B nach therm. Belastung (240h, 200°C)

Eine Übersicht der statistischen Parameter der Stichproben gibt Tabelle 3-5. Mit dem starken Rückgang der absoluten Werte des spezifischen Durchgangswiderstandes in Folge der Belastung haben sich auch die Intervallbreiten von Konfidenzintervall und Standardabweichung verringert. Die relative Standardabweichung jedoch, dargestellt durch den Variationskoeffizient, zeigt jedoch für beide Stichproben nur geringe Unterschiede, an der Charakteristik der Verteilung der Realisierungen hat keine Veränderung stattgefunden.

	Mittelwert $\bar{x}$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	95% Konfidenz- intervall [ $\Omega\text{cm}$ ]	Standardabweichung [ $\Omega\text{cm}$ ]	Variationskoeffizient
ETFE C neu	$8,0 \cdot 10^{18}$	$\bar{x} \pm 2,4 \cdot 10^{18}$	$2,8 \cdot 10^{18}$	35 %
ETFE C 240h 200°C	$1,3 \cdot 10^{16}$	$\bar{x} \pm 3,4 \cdot 10^{15}$	$4,1 \cdot 10^{15}$	39 %

Tabelle 3-5: Statistische Auswertung des spez. Durchgangswiderstandes von ETFE C neu und nach therm. Belastung (240h, 200°C)

### 3.4.2 Permittivität und dielektrischer Verlustfaktor

Die relative Permittivität  $\epsilon_r$  und der dielektrische Verlustfaktor  $\tan \delta$  wurden an Platten- und Kabelprüflingen nach [VDE 0303-04] ermittelt. Für flache Prüflinge kamen zylindrische Elektrodenanordnungen analog zur Widerstandsbestimmung zum Einsatz. Das Messsystem MI 600 der Firma Omicron ermittelt den Verlustfaktor und die Prüflingskapazität mit einer Auflösung von  $10^{-5}$  bzw. 0,1 pF.

An Kabelprüflingen wurde eine an die Norm angelehnte axialsymmetrische Zylinderanordnung entworfen. Die Innenelektrode wurde durch den Leiter des Kabels gebildet, die Hochspannungselektrode wurde mittels Haftelektroden auf der Kabeloberfläche realisiert. Die Messung erfolgte einheitlich bei 50 Hz und 2 kV.

### 3.4.3 Lichtbogenbeständigkeit

Die Beständigkeit gegenüber Lichtbögen bei hoher Spannung und niedrigem Strom wurde mit dem Prüfgerät Aenea PG 311 nach [VDE 0303-71] geprüft. An zwei spitzen Elektroden aus Wolfram wird ein ortsstabiler Lichtbogen mit ansteigender Brenndauer und Stromstärke über dem Prüfling gezündet (Abbildung 3-13). Der Prüfling gilt als ausgefallen, wenn sich ein leitender Pfad auf der Prüflingsoberfläche bildet oder der Werkstoff anfängt, dauerhaft zu brennen.

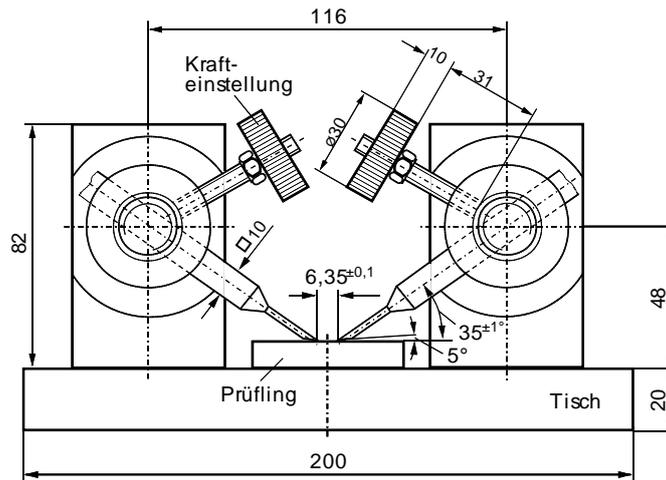


Abbildung 3-13: Anordnung zur Bestimmung der Beständigkeit gegen Hochspannungslichtbögen nach [VDE 0303-71]

### 3.4.4 Hydrophobie

Vor dem Hintergrund der Werkstoffalterung durch Chemikalien oder korrosive Flüssigkeiten (z.B. Salzwasser) spielt die Benetzbarkeit der Isolierstoffoberfläche eine entscheidende Rolle. Wenn eine Flüssigkeit mit einer Feststoffoberfläche in Kontakt tritt, bildet sich zwischen beiden Phasen eine Grenzfläche, d. h. die Flüssigkeit benetzt die Feststoffoberfläche. Das Erscheinungsbild der Benetzung des Feststoffs wird vom Grad seiner Benetzbarkeit durch eine gegebene Flüssigkeit bestimmt [HOF-95].

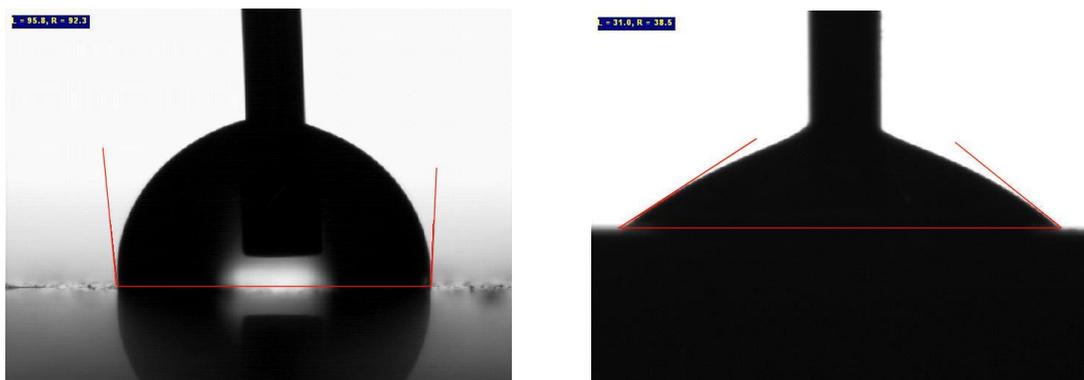


Abbildung 3-14: Tropfenrandwinkel; links: gut hydrophober Werkstoff SIR; rechts: schwach hydrophober Werkstoff PO-X

Ein Basisparameter für den Grad der Benetzbarkeit durch eine gegebene Flüssigkeit ist der Randwinkel, den man zwischen einer Tangente an der Tropfenkontur im Punkt der 3-Phasengrenze (Flüssigkeit / Gas / Feststoff) und der Feststoffoberfläche erhält. Dieser Randwinkel

wurde in den vorliegenden Untersuchungen mit einem Kontaktwinkel-Messgerät OCA 20 der Firma DataPhysics Instruments ermittelt, welches Wassertropfen auf der Isolierstoffoberfläche vor einem matt leuchtenden Hintergrund ablichtet (Abbildung 3-14).

---

## Kapitel 4: Versuchsergebnisse

### 4.1 Eigenschaften nach thermischer Belastung

Die thermische Belastung erfolgte anhand den Vorgaben der Norm [ISO 6722] für Isolierwerkstoffe der Temperaturklasse E. Die Lagerung der Kategorie „Kurzzeitalterung“ wurde für 240 Stunden bei 200°C und die „thermische Überlast“ für 6 Stunden bei 225°C jeweils im Umluftofen durchgeführt. Die Belastungen werden im Folgenden unter der Kurzbezeichnung „240h 200°C“ und „6h 225°C“ referenziert.

#### 4.1.1 Spezifischer Durchgangswiderstand

##### *Einfluss thermischer Belastung*

Alle im Weiteren gezeigten Messungen des spezifischen Widerstandes erfolgten an plattenförmigen Werkstoffprüflingen nach [VDE 0303-30]. Jeweils vier Prüflinge der drei Stoffgruppen wurden im Neuzustand sowie nach einer der beiden thermischen Belastungen vermessen (Abbildung 4-1).

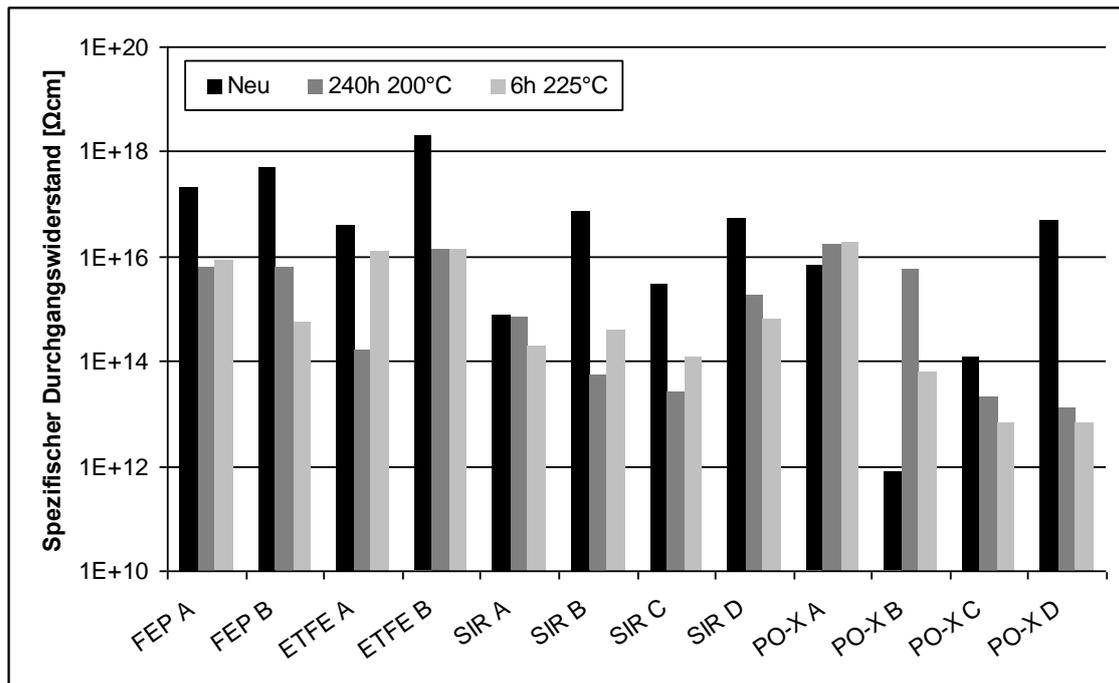


Abbildung 4-1: Spezifischer Durchgangswiderstand von ausgewählten Werkstoffen neu und nach thermischer Lagerung

Die Veränderung in Folge der Belastung erfolgte nahezu ausschließlich in Richtung eines niedrigeren spezifischen Durchgangswiderstandes. Lediglich zwei der vernetzten Polyolefine (PO-X A und B) zeigten entgegen dem Trend eine teilweise beachtliche Erhöhung des Widerstandes nach der thermischen Lagerung. Bei den beiden verbleibenden PO-X verringerte sich der Widerstand deutlich. Bei den FEP-Fluorpolymeren und ETFE C konnte eine Reduzierung um bis zu zwei Größenordnungen nachgewiesen werden. Ein ähnliches Verhalten zeigten die Silikon-Elastomere SIR B, C und D. In [ISO 6722] wird ein Mindestwert des spezifischen Durchgangswiderstandes von  $10^{10} \Omega\text{cm}$  festgelegt. Diese Anforderung wurde von allen betrachteten Werkstoffen ausreichend erfüllt.

#### 4.1.2 Dielektrische Eigenschaften

##### *Permittivität*

Die Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften erfolgte nach [VDE 0303-04] an plattenförmigen Werkstoffprüflingen im Neuzustand und nach thermischer Belastung. An jedem Prüfling wurde die relative Permittivität  $\epsilon_r$  und der dielektrische Verlustfaktor  $\tan \delta$  ermittelt (Abbildung 4-2 und Abbildung 4-3).

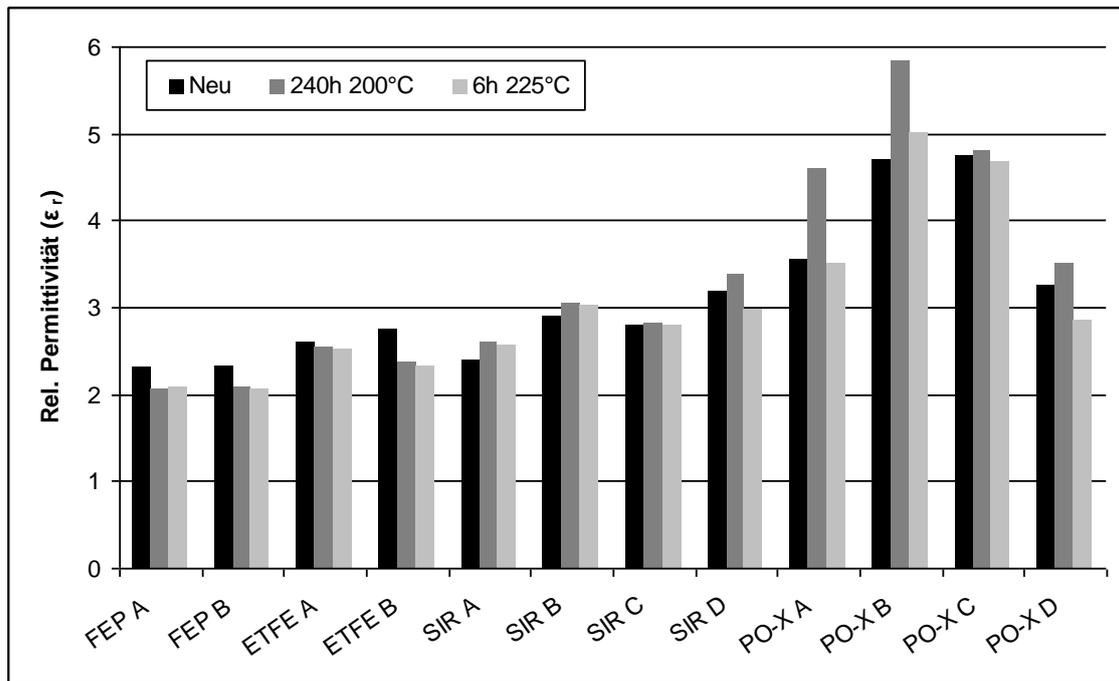


Abbildung 4-2: Relative Permittivität von ausgewählten Werkstoffen neu und nach thermischer Lagerung

Die Messung im Neuzustand erfolgte in genormter Laboratmosphäre bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50%, wodurch sich ein gewisser Feuchtegehalt im Werkstoff einstellte. Durch die Ofenlagerung wurden die Prüflinge getrocknet, der Feuchtegehalt im Werkstoff damit reduziert. Die Austreibung des hochpolaren Wassers bei erhöhter Temperatur verursacht bei allen Werkstoffen zunächst einen Rückgang in der Permittivität. Zeigt ein Werkstoff dennoch eine andere Tendenz in der Veränderung oder eine überproportionale Abnahme der relativen Permittivität, so ist dies auf andere Effekte als die Trocknung zurückzuführen.

Die Gruppe der Fluorpolymere zeigte allgemein eine Verringerung der Permittivität um etwa 10%. Im Gegensatz dazu zeigten die Stoffgruppen der Silikone und der vernetzten Polyolefine keine eindeutige Verringerung in der Permittivität. Bei drei von vier geprüften Silikonen konnte eine Erhöhung um bis zu 10% nachgewiesen werden, SIR D zeigte eine Abnahme um 12% in Folge der Alterung für 6 Stunden bei 225°C. Bei der Gruppe der PO-X konnte nur in einem Fall eine Verringerung der Permittivität gefunden werden, alle übrigen Werkstoffproben vergrößerten ihre Polarisierbarkeit in Folge der thermischen Belastung.

#### *Dielektrischer Verlustfaktor*

Der dielektrische Verlustfaktor  $\tan \delta$  lässt sich nach Leitungsverlusten und Polarisationsverlusten aufteilen [STI-84]:

$$\tan \delta = \tan \delta_L + \tan \delta_p = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r'} + \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad (\text{Gl. 4-1})$$

mit  $\sigma$ : Gleichstromleitfähigkeit,  $\varepsilon_r'$ : Realteil der rel. Permittivität,  $\varepsilon_r''$ : Imaginärteil der rel. Permittivität und  $\omega$ : Kreisfrequenz der Spannung. Damit bewegt sich außerhalb der Dispersionsgebiete der Verlustfaktor allgemein proportional zur rel. Permittivität  $\varepsilon_r$  und der Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma$  der Werkstoffe:

$$\tan \delta \propto \frac{\sigma}{\varepsilon_r} \quad (\text{Gl. 4-2})$$

Einige der an neuen und gealterten Prüflingen durchgeführten Untersuchungen der dielektrischen Eigenschaften zeigten in der Tendenz übereinstimmende Veränderungen auf (Abbildung 4-3). An allen Prüflingen der Fluorpolymergruppe konnte eine Verringerung des Verlustfaktors beobachtet werden, ebenso bei einem Großteil der vernetzten Polyolefine. Lediglich zwei Prüflinge der SIR-Gruppe zeigten teilweise eine Erhöhung des Verlustfaktors in Folge der thermischen Belastung.

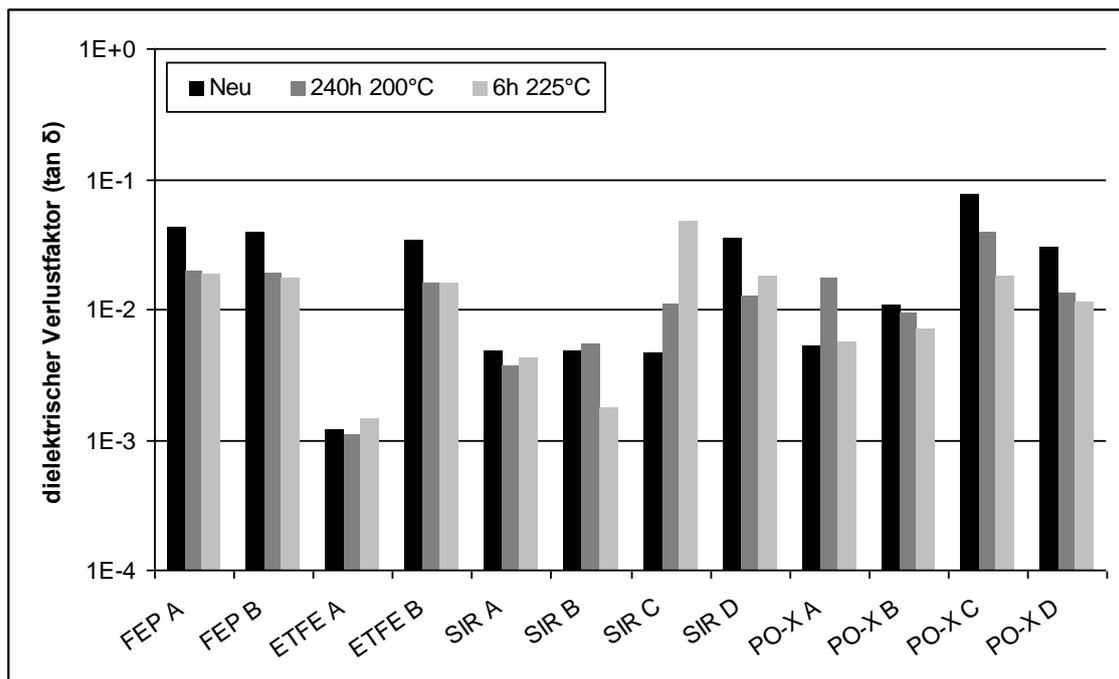


Abbildung 4-3: Dielektrischer Verlustfaktor von ausgewählten Werkstoffen neu und nach thermischer Lagerung

### 4.1.3 Lichtbogenbeständigkeit

Die Ausfallzeiten der Werkstoffe unterschieden sich für die verschiedenen Stoffgruppen deutlich, ebenso der Versagensmechanismus, der zum Ausfall eines Prüflings führte. Aufgrund der teilweise hohen statistischen Streuung, welcher diese Prüfgröße unterworfen ist, werden pro Werkstoff Prüfungen an zwölf Prüflingen durchgeführt und als arithmetischer Mittelwert mit 95% Konfidenzintervall dargestellt (Abbildung 4-4). Im Gegenzug wurden nicht alle verfügbaren Werkstoffe in den Prüfablauf mit einbezogen und stattdessen Vertreter der drei Stoffgruppen ausgewählt.

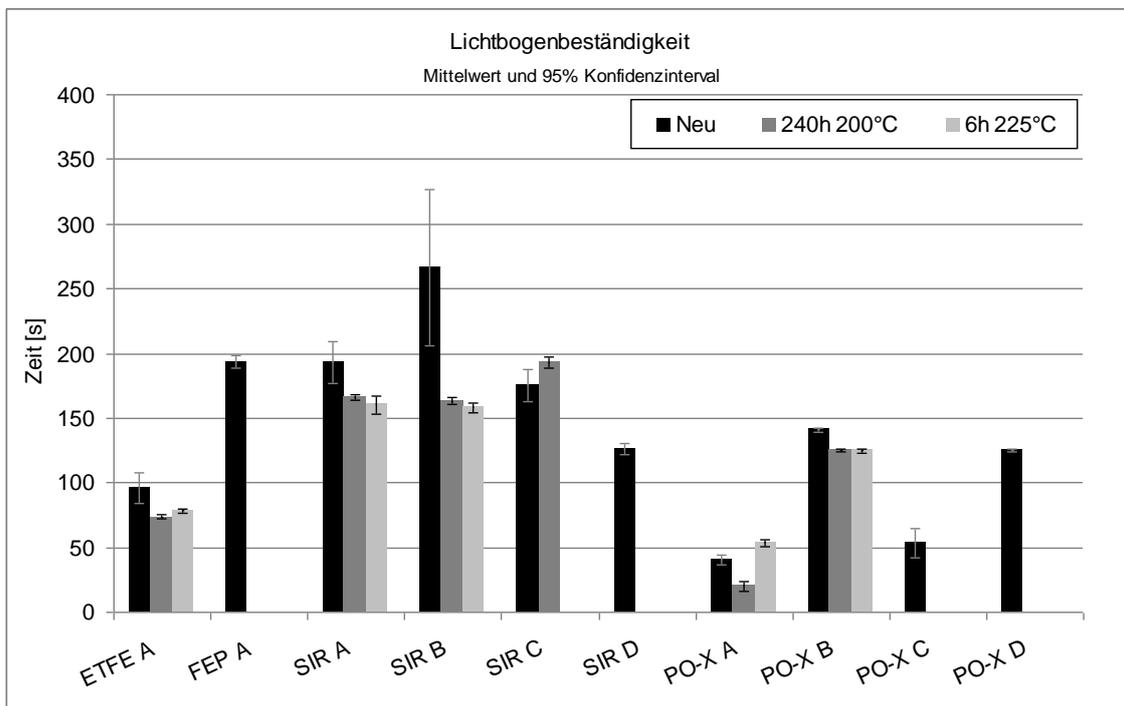


Abbildung 4-4: Hochspannungs-Lichtbogenbeständigkeit nach [VDE 0303-71] von ausgewählten Werkstoffen neu und nach thermischer Lagerung mit 95% Konfidenzbereich

Kein Isolierwerkstoff ist per Definition an sich in der Lage, den Strom der Prüfelektroden zu leiten. Durch die Einwirkung des Lichtbogens erfolgt lokal ein intensiver thermischer und thermo-oxidativer Abbau des Polymers. Im Falle kohlenstoffbasierter Polymere können leitfähige Kohlenstoffverbindungen als Produkte der Zersetzung entstehen, die einen Teil des Lichtbogenstroms auf die Isolierstoffoberfläche kommutieren lassen. Durch den unmittelbaren Energieeintrag beschleunigt sich der Vorgang – der Lichtbogen erlischt. In speziellen Hochspannungs-Isolierwerkstoffen kann dieser Mechanismus durch Additive und Stabilisatoren stark verzögert werden.

Im Falle nicht leitfähiger Zersetzungsprodukte eines Polymers kann der Lichtbogen zunächst nicht verlöschen. Der Energieeintrag in den Isolierwerkstoff dauert weiter an und erhitzt den Werkstoff lokal, bis ein Zustand thermischer aktivierter elektrischer Leitfähigkeit erreicht wird. Auch in diesem Fall erlischt der Lichtbogen, nach Abkühlen der Schadstelle der Werkstoff jedoch wieder isolierend.

In einigen Fällen kommt es vor, dass der Werkstoff bzw. gasförmige Zersetzungsprodukte des Polymers sich entzünden und der Prüfling durchgehend brennt. In diesem Fall wird die Prüfung beendet und der Prüfling gilt als ausgefallen.

Die Silikon-Elastomere zeigten im Allgemeinen eine hohe Lichtbogenbeständigkeit. Das Polymer und seine Zersetzungsprodukte sind an sich nicht leitfähig. Es konnte beobachtet werden, dass sich in der Schadstelle ein Häufchen Asche aus Siliziumdioxid bildete, welches während der Lichtbogeneinwirkung hell glühte. Erst nach mehreren Minuten des Prüfablaufes stellte sich eine ausreichend hohe Temperatur an der Schadstelle ein, dass thermisch induzierte Leitfähigkeit einsetzte und der Prüfling ausfiel. Nach Wegfall der Belastung war der Prüfling wieder isolierend. In Folge der thermischen Alterung zeigten zwei der untersuchten Silikon-Elastomere (SIR A und B) einen statistisch signifikanten Rückgang in der Ausfallzeit (doppelter t-Test, 95% statistische Sicherheit). SIR C zeigte einen geringen Anstieg, welcher als nicht signifikant eingestuft wurde.

Sowohl Fluorpolymere als auch Polyolefine – vernetzt oder unvernetzt – zeigten sich anfällig zur Bildung von elektrisch leitfähigen Pfaden an der Werkstoffoberfläche. Ohne entsprechende Konditionierung des Werkstoffes kann der Ausfall innerhalb weniger Sekunden erfolgen, wie am Beispiel von PO-X A gezeigt wurde. Auch das üblicherweise so beständige ETFE erreichte nur geringe Werte der Lichtbogenbeständigkeit. In Folge der thermischen Belastung verringerten sich die Ausfallzeiten um weitere 15% (PO-X B) bzw. 20% (ETFE A). Die statistische Signifikanz wurde bestätigt.

### **4.1.4 Hydrophobie**

Die Bestimmung der Hydrophobie wurde an Plattenprüflingen oder flachen Stücken von ausreichend großen Kabelprüflingen durchgeführt. Als Bewertungsgröße wurde der statische Randwinkel eines Tropfens von 5 µl herangezogen. Analog zur Bestimmung der Lichtbogenbeständigkeit wurden pro Werkstoff zwölf Einzelmessungen vorgenommen und die Ergebnisse als arithmetischer Mittelwert und 95% Konfidenzintervall angegeben (Abbildung 4-5). Die Messung des Randwinkels an gealterten Prüflingen erfolgte nach einer Ruhephase von wenigstens einer Woche im Normklima im Anschluss an die thermische Belastung.

Die Prüflinge der Gruppe der Silikon-Elastomere zeigten die größten Randwinkel im Bereich um etwa 80°. Eine signifikante Verringerung des Randwinkels in Folge der thermischen Belastung konnte nach der Ruhephase nicht nachgewiesen werden.

Die Prüflinge der beiden verbleibenden Stoffgruppen erreichten Randwinkel, welche teilweise deutlich unter den Werten der SIR-Werkstoffe lagen. Eine signifikante Änderung des Randwinkels in Folge der thermischen Belastung konnte nur im Fall von PO-X B gefunden werden, wo sich der Randwinkel von anfänglich 78° auf 59° und 45° verringerte.

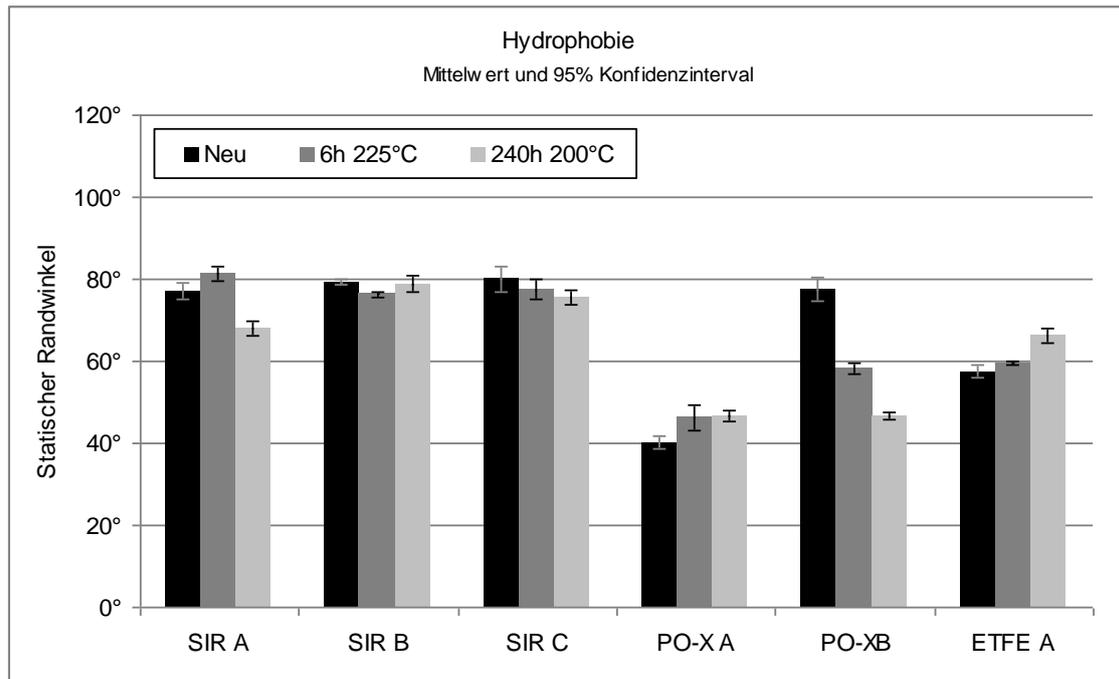


Abbildung 4-5: Hydrophobie von ausgewählten Werkstoffen neu und nach thermischer Lagerung

#### 4.1.5 Diskussion

Der spezifische Durchgangswiderstand und die dielektrischen Eigenschaften zeigten in Folge der thermischen Belastung Veränderungen an nahezu allen betrachteten Werkstoffen. Am empfindlichsten gegenüber der hohen Temperatur zeigten sich die vernetzten Polyolefine, deren übliche Einsatztemperatur von maximal 150°C während der thermischen Lagerung auch deutlich überschritten war. Die thermische Alterung von Leitungen mit Isolierungen aus vernetztem Polyethylen in einer thermischen Langzeitalterung (5000h) zwischen 90°C und 140°C wurde untersucht in [MEC-00]. Veränderungen der dielektrischen Eigenschaften konnten auch hier nachgewiesen werden, eine Erläuterung der den Veränderungen zu Grunde liegenden Ursachen wurde nicht gegeben.

Jedoch auch die thermisch recht belastbaren Silikone zeigten vor allem am spezifischen Durchgangswiderstand Einbußen nach der Belastung. In der Gruppe der Fluorpolymere konnte nur vereinzelt eine Veränderung der dielektrischen Eigenschaften beobachtet werden, eine Verringerung des spezifischen Durchgangswiderstandes trat jedoch auch hier häufig auf.

Das Zersetzungsverhalten von Polydimethylsiloxanen wurde ausführlich in [HOW-69], [LEW-58], [LEW-59] und [VON-03] untersucht. Dabei wurden jedoch keinerlei elektrische Eigenschaften betrachtet. ETFE als Isolierwerkstoff für Niederspannungsleitungen wurde [LIL-09] in betrachtet. Die dielektrischen Eigenschaften zeigten bei thermischer Alterung (160°C, 96h) Veränderungen, deren Ursache jedoch nicht weiter ergründet wurde.

Die Veränderungen der Lichtbogenbeständigkeit sowie der Hydrophobie in Folge der thermischen Belastung waren in den meisten Fällen zwar tendenziell erkennbar, jedoch statistisch nicht signifikant. Im Folgenden wurde der Fokus daher auf die elektrischen Werkstoffparameter gelegt.

Alle Befunde der Veränderungen von Werkstoffeigenschaften in Folge der thermischen Belastung werden an dieser Stelle ohne eine Betrachtung der zu Grunde liegenden Alterungsmechanismen angeführt. Ohnehin sind derartige Aussagen aus der isolierten Betrachtung elektrischer Werkstoffeigenschaften kaum zu treffen. Auf die Ursachen der Veränderungen soll daher an späterer Stelle, nach Vorstellung der Ergebnisse der thermischen und chemischen Analyse, eingegangen werden.

### **4.2 Eigenschaften nach Medienlagerung**

Da von Silikon-Elastomeren bekannt ist, dass sie in Kontakt mit bestimmten Mineralölen zu enormen Quellungen neigen [DOL-78], wurde die folgende Untersuchung auf diese Stoffgruppe konzentriert. Drei Werkstoffe der Silikonfamilie SIR A, B und C wurden im ungealterten und gealterten Zustand untersucht, außerdem zwei vernetzte Polyolefine und ein Vertreter der Fluorpolymere, ETFE.

Zur Belastung wurden Prüflinge in Bädern aus Benzin, Diesel und Motoröl nach [ISO 6722] für 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Aufgrund der Flüchtigkeit der Flüssigkeiten wurde für die Messungen im gealterten Zustand ein vorgegebener Zeitplan eingehalten, um Einflüsse aus verschiedenen Stadien der Verdunstung zu minimieren.

Aufgrund der Betrachtungen der Löslichkeitsparameter konnte das Verhalten der betrachteten Kunststoffgruppen grob eingeschätzt und prognostiziert werden:

	Mineralöle	Polyolefine	Silikon-Elastomere	Fluorpolymere
Löslichkeitsparameter $\delta$	6,3 – 9,9	7,9 – 8,2	5,3 – 7,7	6,0 – 6,5
Vernetzung [SAE-07]	—	Ja	Ja	Nein

Tabelle 4-1: Gegenüberstellung der Löslichkeitsparameter der relevanten Werkstoffe [BAR-00]

Die Überschneidungen der Bereiche der Löslichkeitsparameter der Kraftstoffe und der Polymere stuften eine Reaktion der Polyolefine und der Silikone mit den Mineralölen als wahrscheinlich ein. Da beide Werkstoffe in vernetzter Form vorlagen, war mit einer Quellung, jedoch nicht mit einer vollständigen Auflösung zu rechnen. Bei den Fluorpolymeren konnte eine Quellung weitgehend ausgeschlossen werden, da der Löslichkeitsparameterbereich der Fluorpolymere kaum Überdeckung mit dem Löslichkeitsparameterbereich der Kraftstoffe aufweist.

Eine exakte Festlegung des Löslichkeitsparameters der Mineralöle war aufgrund des Vielstoffgemisches der Kraftstoffe nicht möglich, exaktere Angaben der Löslichkeitsparameter für einzelne Kraftstoffe lagen nicht vor. Durch die hauptsächlich kurzkettigen Fraktionen des Leichtbenzins war jedoch mit einem eher niedrigen Löslichkeitsparameter zu rechnen [DOL-78], so dass vermehrt die Silikone und weniger die Polyolefine angegriffen werden dürften. Das hochviskose Motoröl war entsprechend am oberen Ende des Bereiches von  $\delta$  anzusiedeln und damit eine Reaktion mit den Polymeren eher unwahrscheinlich.

#### 4.2.1 Gewicht und Abmessungen

Primäres – und einziges – Kriterium in der Bewertung der Medienbeständigkeit nach [ISO 6722] ist die Bestimmung der Quellung des Werkstoffes durch die Abmessungen und das Gewicht eines Prüflings. In der vorliegenden Untersuchung wurden diese Werte ebenfalls bestimmt; sie können kann zwar aufschlussreich, keinesfalls aber ausreichend sein zur Beurteilung der Werkstoffe nach Belastung. Aus diesem Grund wurden neben der Vermessung und Gewichtsbestimmung zusätzliche Werkstoffeigenschaften an gealterten Prüflingen ermittelt.

Die Quellung der Prüflinge wurde anhand des auf den Ausgangswert normierten, relativen Volumens der Prüfplatten bewertet (Abbildung 4-6). Die Quellung erfolgte gleichmäßig in alle Dimensionen, so dass das Volumen vor und nach der Medienlagerung aus den linearen Abmessungen der Prüflinge berechnet wurde. Erwartungsgemäß zeigten alle Silikonprüflinge deutliche Quellung in Folge der Medienlagerung. Die Zunahme im Volumen der Prüfplatten

war für benzin- und dieselgelagerte Prüflinge etwa identisch und betrug rund 140% im Falle SIR A sowie etwa 80% für SIR B und C. Eine Quellung nach Lagerung in Motoröl konnte meist nur im einstelligen Prozentbereich nachgewiesen werden, am stärksten ebenfalls an SIR A.

Die verbleibenden Werkstoffe PO-X und ETFE verhielten sich qualitativ ähnlich und zeigten aber ausschließlich im Falle der Lagerung in Benzin eine Zunahme des Volumens um etwa 5%.

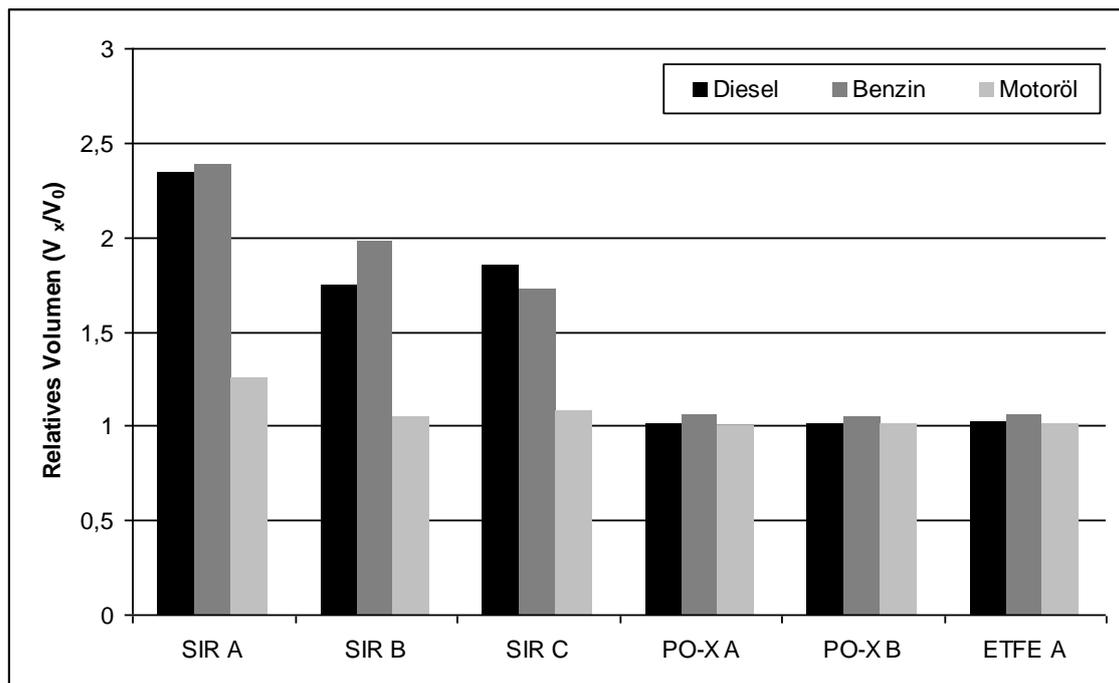


Abbildung 4-6: Relatives Volumen von Werkstoffen nach Medienlagerung (24h bei RT)

Parallel zur Vermessung der Prüflinge erfolgte die Gewichtsbestimmung zur Ermittlung der Aufnahme von Fluid im Prüfling. Die Angabe erfolgte analog in relativen, auf den Ausgangswert normierten Größen (Abbildung 4-7). Im Unterschied zu den geometrischen Abmessungen zeigten die in Benzin gelagerten Silikonprüflinge eine deutlich größere Massenzunahme als die in Diesel gelagerten Silikonprüflinge. Übereinstimmend mit den Messungen der Quellung aber konnte an SIR A die größte Zunahme der Masse gemessen werden. Eine äußerst geringe Erhöhung der Masse zeigten die SIR-Prüflinge auch in Folge der Lagerung in Motoröl. Es lag die Vermutung nahe, dass hier ein überlagerter Prozess von Quellung und Auswaschung von Polymer- oder Füllstoffanteilen beobachtet wurde (vgl. Kapitel 5.2).

An den übrigen Prüflingen aus den Gruppen der vernetzten Polyolefine und Fluorpolymere konnte in keinem Fall eine signifikante Abweichung zur ursprünglichen Masse nachgewiesen werden. Dies überraschte insofern, als die drei fraglichen Prüflinge eine Zunahme des Volumens in Folge der Lagerung in Benzin um etwa 5% zeigten, die sich jedoch nicht in einer Massenzunahme widerspiegelt. Auch in diesem Fall wurde Quellung und Auswaschung als Ursache vermutet.

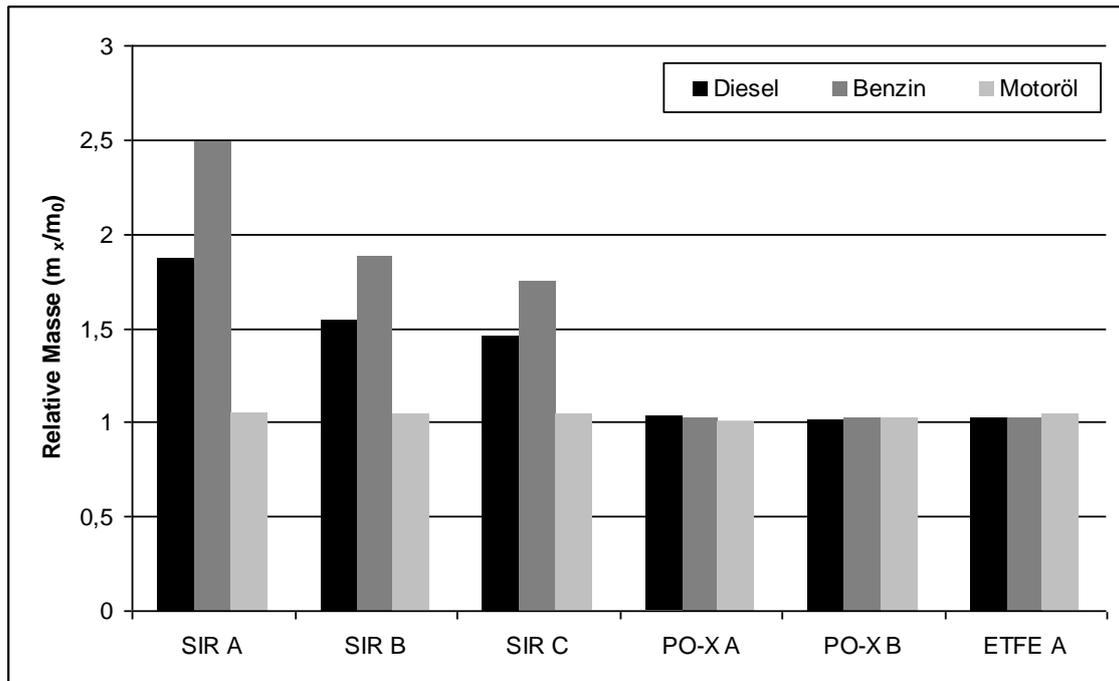


Abbildung 4-7: Relative Masse von Werkstoffen nach Medienlagerung (24h bei RT)

#### 4.2.2 Spezifischer Durchgangswiderstand

Durch die Aufnahme von Fluid im Polymer und der damit verbundenen starken Quellung der Werkstoffe war eine Veränderung des Durchgangswiderstandes schon aufgrund der Veränderung der Polymerstruktur plausibel. Die ermittelten Werte des spezifischen Durchgangswiderstandes vor und nach der Medienlagerung in Abbildung 4-8 lassen eine Verringerung des spezifischen Durchgangswiderstandes in Folge der Medienlagerung vermuten.

Aufgrund der teilweise enormen Quellung konnten nur die Prüflinge SIR A und SIR B einer Messung des spezifischen Widerstandes unterzogen werden. Die Plattenprüflinge zeigten eine deutliche Wölbung, die sich mit Rücktrocknung der Prüflinge teilweise weiter verstärkte. Eine Vermessung innerhalb der planaren Elektrodenanordnung konnte daher nicht erfolgen. Die

Vermutung, dass zu den beiden messbaren Prüflingen vergleichbare Veränderungen auch bei den verbleibenden Werkstoffen auftraten, schien jedoch gerechtfertigt.

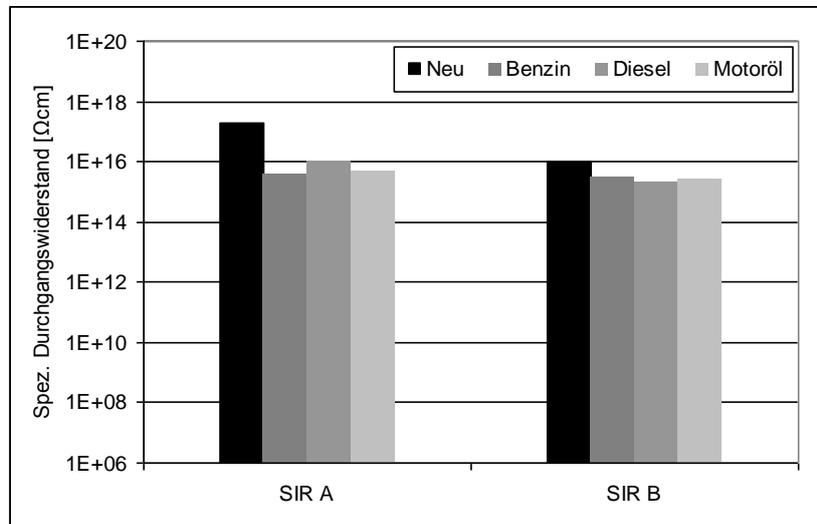


Abbildung 4-8: Spezifischer Durchgangswiderstand von Silikon neu und nach Medienlagerung (24h bei RT)

### 4.2.3 Dielektrische Eigenschaften

#### *Permittivität*

Die rel. Permittivität  $\epsilon_r$  und der dielektrische Verlustfaktor  $\tan \delta$  wurden vor und unmittelbar nach Lagerung in den Mineralölen nach [VDE 0303-04] bestimmt (Abbildung 4-9). Besonderes Augenmerk wurde erneut auf das Verhalten der Silikon-Elastomere gelegt. In Folge der Lagerung in Dieseldieselkraftstoff erniedrigte sich die Permittivität von SIR A, B und C um etwa 10%. Die Lagerung in Motoröl führte zu keiner nachweislichen Veränderung der Permittivität der Prüflinge. Anders verhielt es sich im Falle der Lagerung in Benzin. Ein deutlicher Anstieg der Permittivität konnte bei allen drei untersuchten SIR-Prüflingen gemessen werden.

Ein identisches Verhalten zeigte der Prüfling PO-X A: Erniedrigung der Permittivität nach Diesellagerung, Erhöhung nach Benzinlagerung, keine Veränderung durch Motoröl. Im Gegensatz dazu zeigte der Prüfling PO-X B lediglich im Falle der Lagerung in Benzin die bereits mehrfach beobachtete Erhöhung der Permittivität.

Am Prüfling der Fluorpolymere konnten nur geringfügige Veränderungen beobachtet werden, allenfalls zeigte sich eine leichte Verringerung der Permittivität.

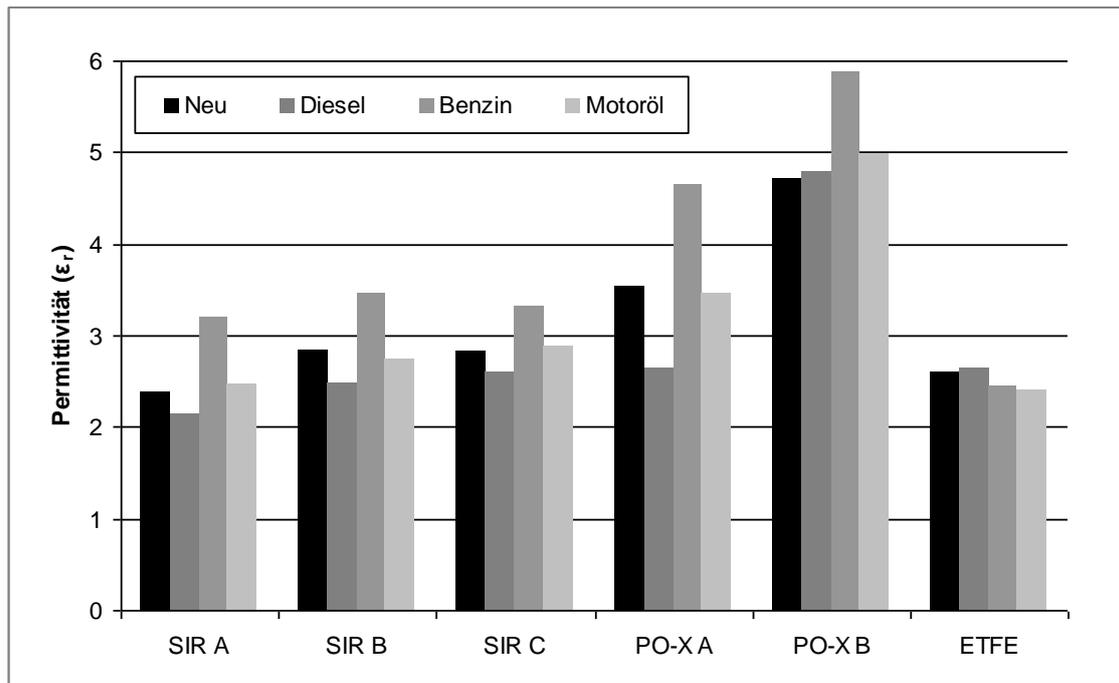


Abbildung 4-9: Permittivität ausgewählter Werkstoffe nach Medienlagerung (24h bei RT)

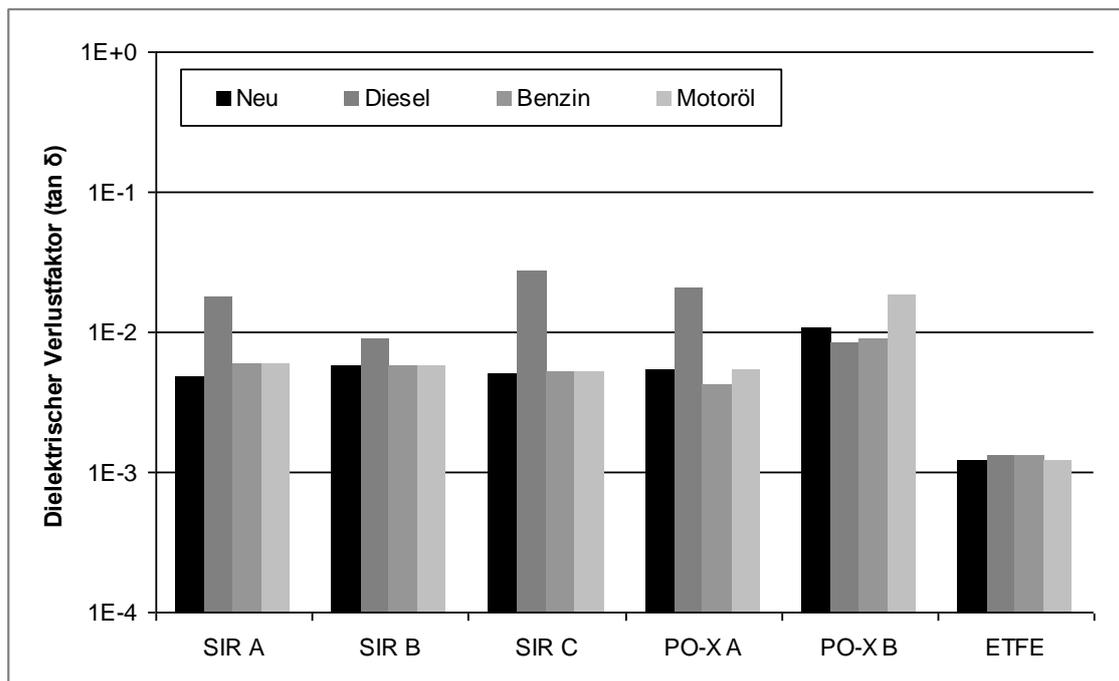


Abbildung 4-10: Dielektrischer Verlustfaktor ausgewählter Werkstoffe nach Medienlagerung (24h bei RT)

### Dielektrischer Verlustfaktor

Die Prüflinge zeigten nach Lagerung in Mineralölen nur in wenigen Fällen eine Veränderung des dielektrischen Verlustfaktors (Abbildung 4-10). Außer im Falle der Lagerung in

Dieseldkraftstoff, wo eine Erhöhung um den Faktor fünf gemessen werden konnte, ergab sich keine Abweichung vom Ausgangswert bei den SIR-Prüflingen. Ein identisches Verhalten zeigte erneut der Prüfling PO-X A. Der ohnehin schon geringe Verlustfaktor des ETFE-Prüflings veränderte sich nicht signifikant aufgrund der Lagerung in den Mineralölen.

#### 4.2.4 Diskussion

Die Verringerung des spezifischen Durchgangswiderstandes nach der Medienlagerung war in Folge der Quellung der Werkstoffe und der damit verbundenen höheren Beweglichkeit der Makromoleküle ein plausibles Ergebnis. Auch eine Veränderung der Permittivität konnte aufgrund der unterschiedlichen Dielektrizitätszahlen von Polymeren und Mineralölen erwartet werden. Auffällig war dabei jedoch das deutlich unterschiedliche Verhalten der Prüflinge nach Diesel- und nach Benzinlagerung.

Im Falle einer rein physikalischen Reaktion durch Quellung lässt sich die resultierende Permittivität der Stoffgemische anhand der theoretischen Formeln nachvollziehen. Dies wird exemplarisch am Beispiel des Prüflings SIR B dargestellt. Die zur Berechnung notwendigen Parameter sind die Permittivitäten der Ausgangsstoffe  $\epsilon_{r1}$ ,  $\epsilon_{r2}$  sowie deren Mischungsverhältnis  $f$  (Werte siehe Tabelle 2-2, S. 16):

$$\epsilon_{r,SIR B} = 2,84 \quad \epsilon_{r,Diesel} = 2,1 \quad f_{Diesel} = 0,46 \quad (\text{Gl. 4-3})$$

$$\epsilon_{r,SIR B} = 2,84 \quad \epsilon_{r,Benzin} = 2,0 \quad f_{Benzin} = 0,6 \quad (\text{Gl. 4-4})$$

Entsprechend den Anwendungsfällen der betrachteten Berechnungsformeln wurden die Abschätzungen nach Bruggeman und Lichtenegger für homogene Mischungen von Dielektrika verwendet (siehe Kapitel 2.3).

	Berechnung nach Bruggeman	Berechnung nach Lichtenegger	Messwert
Diesellagerung	2,481	2,468	2,47
Benzinlagerung	2,312	2,301	3,45

Tabelle 4-2: Berechnete und gemessene Dielektrizitätszahlen von SIR B nach Medienlagerung

Die resultierenden Permittivitäten der beiden Berechnungsvorschriften unterscheiden sich nur sehr geringfügig. Es zeigte sich, dass im Falle der Lagerung in Diesel die berechneten Werte nur wenig von dem experimentell gemessenen Wert abwichen. Tatsächlich lag die gemessene Permittivität etwa in der Mitte zwischen den Ergebnissen nach Bruggeman und Lichtenegger.

Im Falle der Lagerung in Benzin stellte sich die Situation anders dar. Erneut zeigten die berechneten Werte nach Lichtenegger und Bruggeman eine gute Übereinstimmung. Die gemessene Permittivität wich jedoch deutlich von diesen Werten ab. Mit einer resultierenden rel. Permittivität von  $\epsilon_{r, \text{res}} = 3,45$  lag diese rund 50% über den berechneten Werten. Jedoch ließ sich auch ohne mathematisches Formelwerk abschätzen, dass sich als resultierende rel. Permittivität zweier Dielektrika mit  $\epsilon_{r,1} = 2,84$  und  $\epsilon_{r,2} = 2,1$  stets ein Wert innerhalb dieses Intervalls ergibt, keinesfalls ein Wert oberhalb davon. Analoge Berechnungen mit ähnlichen Resultaten wurden für die übrigen Werkstoffe angestellt.

Die Permittivität der Polymere nach Lagerung in Benzin konnte daher nicht mit den theoretischen Rechenvorschriften nachvollzogen werden. In der Folge musste davon ausgegangen werden, dass es sich in diesem Fall nicht einfach um eine physikalische Mischung zweier Dielektrika handelte. Mutmaßlich führte das Benzin in den Polymeren, allen voran im Silikon-Elastomer, zu Reaktionen, deren Reaktionsprodukte zu einer Erhöhung der Permittivität des Werkstoffes führten. Es wurde im Weiteren versucht, diese Vermutung zu verifizieren.

Erneut soll eine Diskussion von den Veränderungen zu Grunde liegenden Umwandlungen im Werkstoff nicht an dieser Stelle erfolgen, sondern im Rahmen der Ergebnisse der thermischen und chemischen Analyse präsentiert werden.

---

# Kapitel 5: Thermische Analyse

## 5.1 Thermische Belastung

In den vorangegangenen Kapiteln wurden elektrische Kenngrößen betrachtet, um das Alterungsverhalten von Isolierwerkstoffen zu untersuchen. Dieses Vorgehen ist allgemein recht verbreitet. Die Methode liefert jedoch keine Informationen darüber, welche Alterungsvorgänge in den Polymeren die nach außen hin beobachtbaren Veränderungen von elektrischen Eigenschaften verursachen. Gerade für den Fall des bislang weitgehend unerforschten Alterungsverhaltens von Isolierwerkstoffen unter den speziellen Gegebenheiten im Kraftfahrzeug liegen hier kaum Informationen vor. Die Methoden der thermischen und chemischen Analyse wurden daher angewendet, um die Veränderungen elektrischer und mechanischer Parameter mit chemischen und physikalischen Umwandlungen der Polymere in Verbindung zu bringen.

### 5.1.1 Vernetzte Polyolefine

Die vernetzten Polyolefine verhielten sich in Folge der thermischen Belastung teilweise deutlich unterschiedlich zu den übrigen beiden Werkstoffgruppen. Bei zwei der Prüflinge erhöhte sich der spezifische Durchgangswiderstand um zwei bis drei Größenordnungen (Abbildung 4-1, S. 58). Auch die Permittivität (Abbildung 4-2, S. 59) wurde teilweise in Folge der Belastung vergrößert.

Die vernetzten Polyolefine zählten im Vergleich der aktuell betrachteten Werkstoffe trotz der Zwangsvernetzung zu den am wenigsten thermisch beständigen Kunststoffen. So überraschte es, dass der Werkstoff PO-X A bei der Aufheizung unter Sauerstoffatmosphäre dennoch eine Oxidationsinduktionstemperatur von 335°C erreichte (Abbildung 5-1). Klar ersichtlich war

ebenfalls die zweistufige Zersetzung des Polymerblends. Trotz der scheinbar hohen Temperaturbeständigkeit im Kalorimeter konnte daraus nicht geschlossen werden, dass keinerlei thermo-oxidativer Angriff während der Ofenalterung stattgefunden hat (vgl. Kapitel 3.2.4).

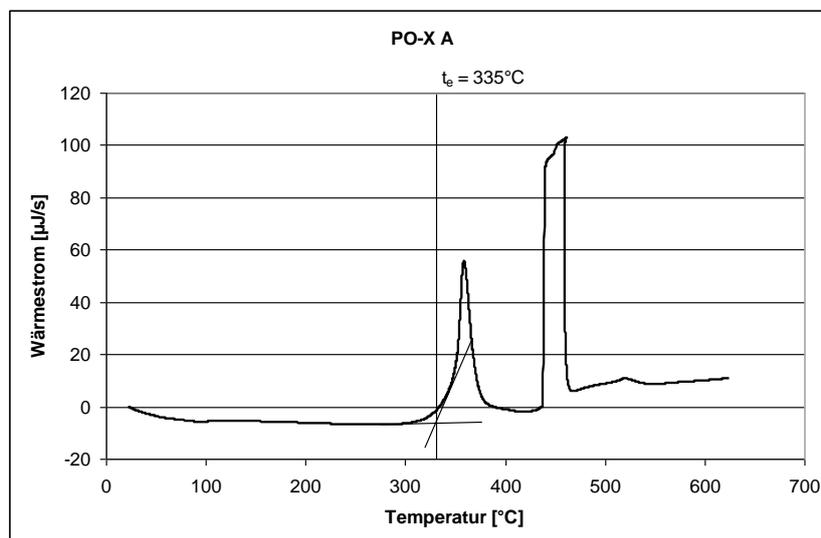


Abbildung 5-1: Wärmestrom von PO-X A neu unter Sauerstoffatmosphäre

Eine Aufheizung unter Ausschluss von Sauerstoff zeigte die zweistufige Zersetzung der ungealterten und gealterten Werkstoffe (Abbildung 5-2). Eine erste Reaktionsstufe bei 374°C markiert die Zersetzung einer ersten Polymerkomponente, eine zweite Stufe bei 422°C zeigt eine weitere Zersetzungsstufe auf. Ein nennenswerter Anteil an flüchtigen Anteilen im ungealterten Werkstoff konnte nicht nachgewiesen werden. Die Restmasse wurde zu 13% bestimmt.

Die thermisch belasteten Werkstoffe zeigten vor Einsatz der Pyrolyse bis 300°C einen erkennbaren Masseverlust. Es wurden also im Laufe der Ofenalterung leicht flüchtige Verbindungen gebildet, die in der Aufheizung einen Masseverlust bewirkten, der am ungealterten Werkstoff nicht beobachtet werden konnte.

Eine deutliche Veränderung konnte in der ersten Zersetzungsstufe beobachtet werden. Im ungealterten Werkstoff betrug der Masseverlust 38%. Der Masseverlust dieser Zersetzungsstufe verringerte sich nach der 6-Stunden-Alterung auf 22% und nach der 240-Stunden-Alterung auf 14%. Die zweite Zersetzungsstufe bei 450°C des thermisch stabileren Polymerbestandteils blieb in der Höhe des Masseverlustes unverändert. Die thermische Belastung führte vor allem in dem weniger thermostabilen Polymer der beiden Komponenten zu einer massiven Schädigung. Anteile des Polymers wurden während der Ofenalterung pyrolytisch abgebaut und oxidiert, die größtenteils gasförmigen Zersetzungsprodukten verflüchtigten sich (vgl. Kapitel 2.2.1). Daraus resultiert die verkleinerte Zersetzungsstufe von

im Wesentlichen nur einer Komponente sowie als Konsequenz die erhöhte Restmasse in der TGA-Analyse

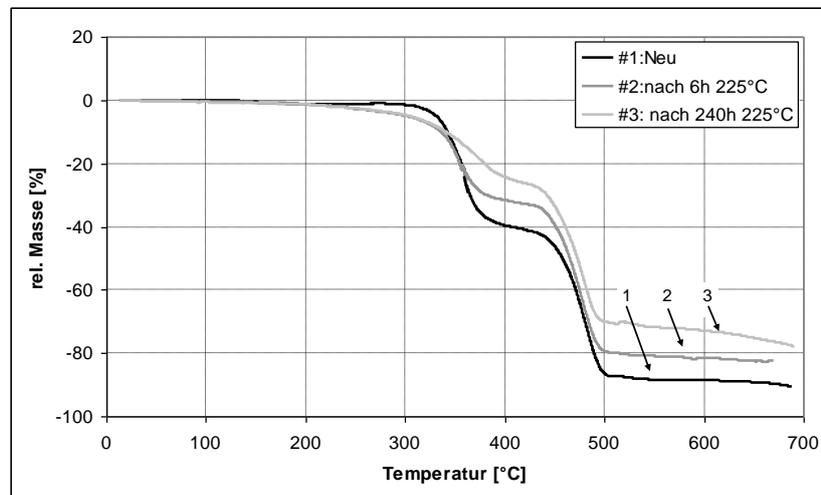


Abbildung 5-2: Relative Masse von PO-X A neu und nach thermischer Lagerung bei Aufheizung unter Stickstoffatmosphäre

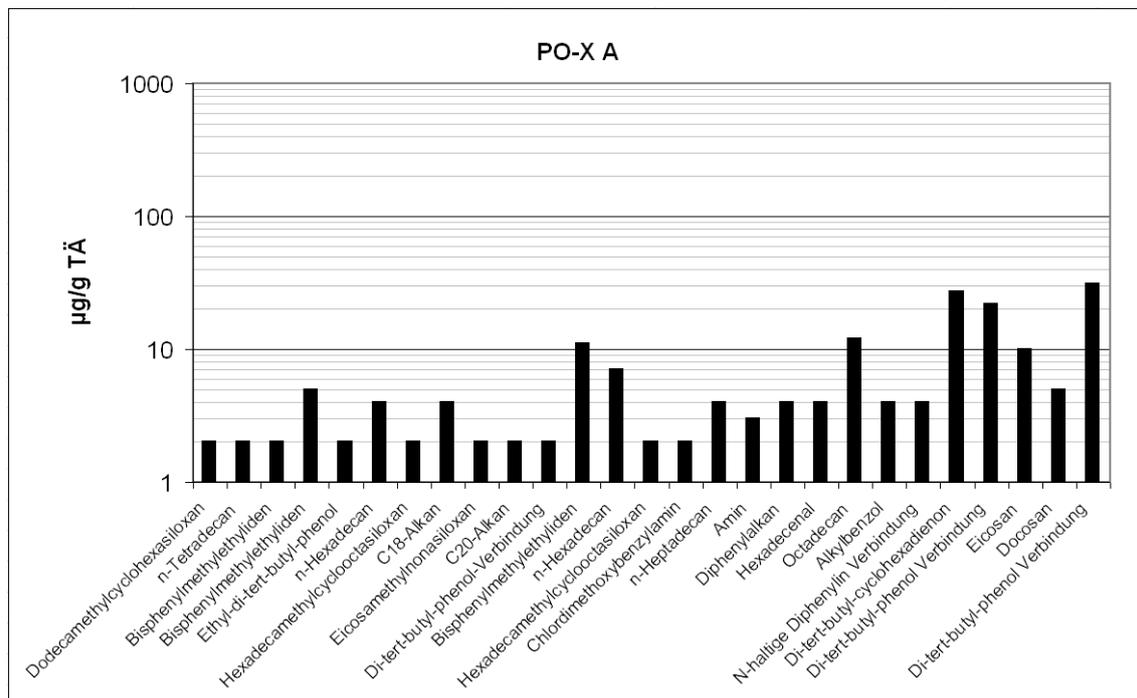


Abbildung 5-3: Mittels Gaschromatographie nachgewiesene Emissionen von PO-X A neu bei 120°C (nach FUG [VDA-278])

Die Gasanalyse der bei 120°C aus dem neuen, unbehandelten Werkstoff PO-X A extrahierbaren Bestandteile lässt Rückschlüsse auf die ablaufenden Reaktionen zu (Abbildung 5-3). Nachweisbar sind zahlreiche aliphatische Kohlenwasserstoffverbindungen in geringen

Konzentrationen, hauptsächlich einfache und höhere Alkane, die in Folge von vereinzelt Kettenbrüchen aus dem Polymer entstehen. Mit der fast zehnfachen Menge emittierten jedoch phenolische Verbindungen, welche häufig als primäre Antioxidantien den oxidativen Abbau des Polymers PO-X A verhindern sollen [EHR-07].

Ein anderes Bild zeigte sich am Prüfling PO-X B (Abbildung 5-4). Phenolische Verbindungen aus Antioxidantien konnten hier nicht nachgewiesen werden. In hohen Mengen wurden jedoch höhere Alkane nachgewiesen, in Summe etwa die 50-fache Menge gegenüber PO-X A. Das Polymer ist deutlich anfälliger für thermische Degradation in Form von Kettenbrüchen, deren niedermolekulare Abbauprodukte (Alkane) sich verflüchtigen. Ursache könnte die geringere oder fehlende Stabilisierung durch Antioxidantien sein.

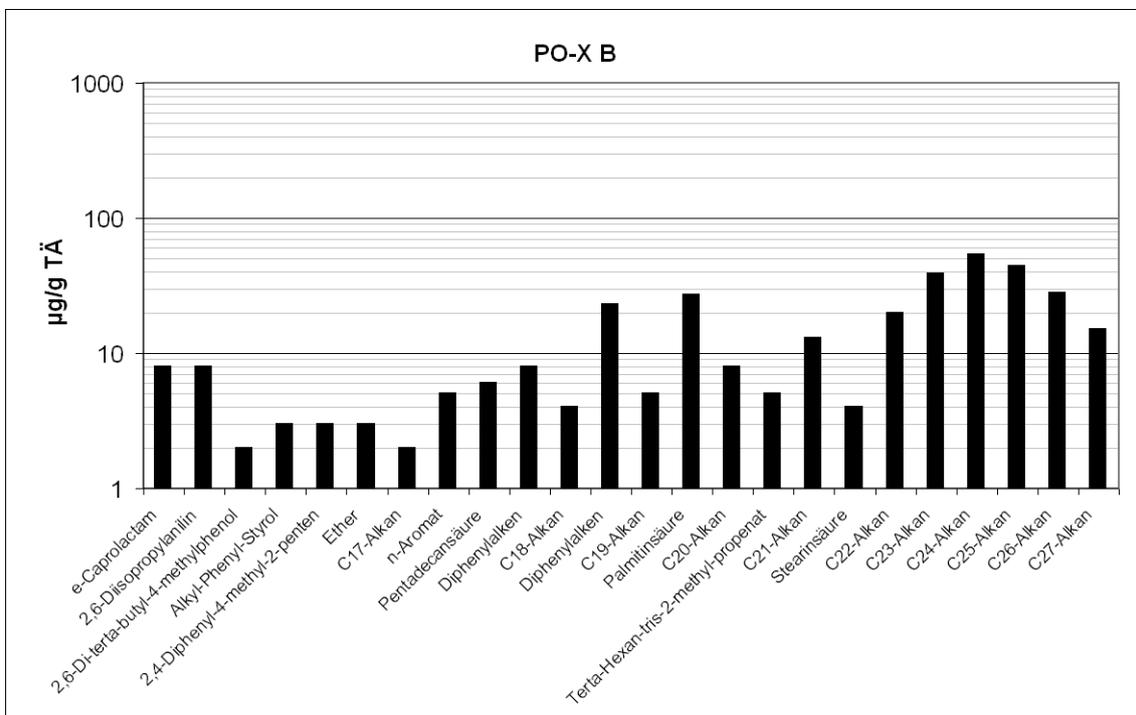


Abbildung 5-4: Mittels Gaschromatographie nachgewiesene Emissionen von PO-X B neu bei 120°C (nach FUG [VDA-278])

Durch die Analyse der Ausgasungen der Polymere bei erhöhter Temperatur konnten zahlreiche niedermolekulare Kohlenwasserstoffe in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. Da die Werkstoffuntersuchung an ungealterten Proben nahezu keine flüchtigen Bestandteile erkennen ließ, lässt sich folgern, dass die Verbindungen erst unter dem Einfluss der hohen Temperaturen durch eine thermische Degradation des Polymers gebildet wurden. Ebenso konnte ein massiver Verlust an phenolischen Antioxidantien aufgrund der Belastung bei PO-X A nachgewiesen werden.

Eine Untersuchung von Vorgängen, welche sich nicht durch Emission von Abbauprodukten nach außen hin bemerkbar machen, erlaubt die Differenzkalorimetrie. In einer zweistufigen Aufheizung wurde der Schmelzprozess des Polymers im Neuzustand und nach thermischer Belastung untersucht (Abbildung 5-5). Die Messkurven der ersten und zweiten Aufheizung unterschieden sich durch einen zusätzlichen Umwandlungspeak im Bereich um 30°C in Folge von Kristallisationsvorgängen, die Schmelzpeaks der ersten und zweiten Aufheizung stimmten überein. Deutlich verringert hatte sich jedoch die Temperatur des Schmelzpeaks an den gealterten Werkstoffen, von 124°C im Neuzustand auf 91°C nach der thermischen Belastung. Dies galt sowohl für den Peak der ersten als auch den der zweiten Aufheizung, die Ursache liegt demnach in einer irreversiblen, chemischen Veränderung.

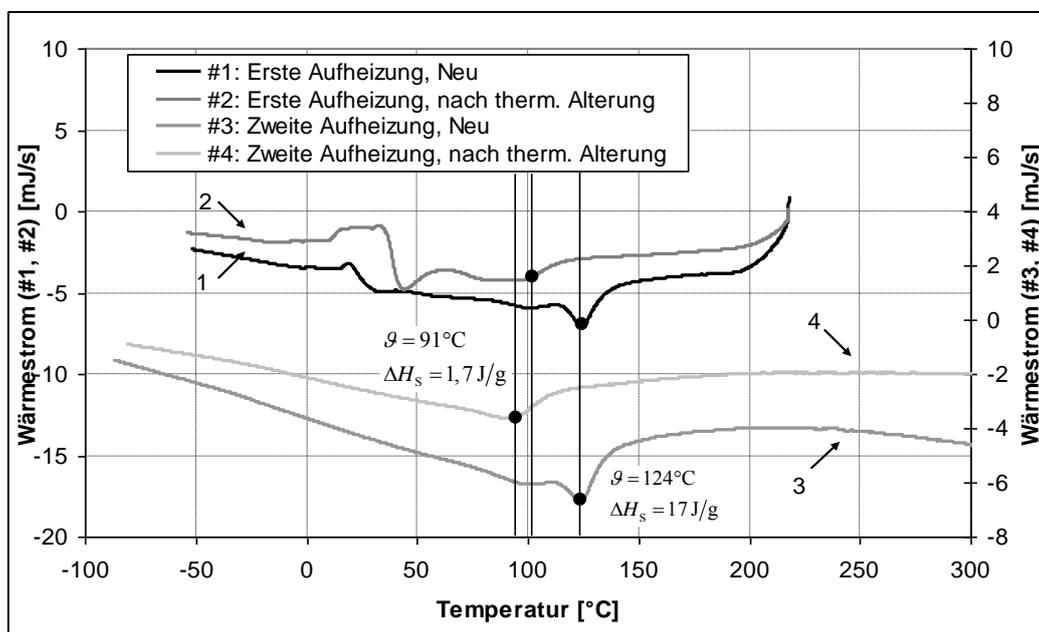


Abbildung 5-5: Wärmestrom von PO-X B neu und nach thermischer Belastung bei Aufheizung unter Stickstoffatmosphäre

Eine Erklärung lieferte die Quantifizierung der Schmelzenthalpie. Im Falle der ungealterten Probe betrug diese 17 J/g, bei dem belasteten Werkstoff lediglich noch 1,7 J/g. In [EHR-03] sind die Auswirkungen der Bildung von Vernetzungen im Polymer auf die Messergebnisse einer differenzkalorimetrischen Untersuchung beschrieben: Der vernetzte Anteil des Polymers nimmt am Schmelzvorgang nicht teil und ist daher verantwortlich für den starken Rückgang der Schmelzenthalpie. Der übrige, unvernetzte Teil des Polymers schmilzt bereits 20 bis 30 K unterhalb der Schmelztemperatur des Polymers mit dem geringeren Vernetzungsgrad.

Folglich tritt in dem untersuchten PO-X Prüfling nicht nur eine thermische Degradation in Folge von Kettenbrüchen auf, zusätzlich vernetzt ein großer Teil des Polymers und verändert damit die mechanischen und elektrischen Eigenschaften signifikant. Verringerte Flexibilität

und verstärkte Brüchigkeit konnten nachgewiesen werden. Der spezifische Durchgangswiderstand erhöht sich mit steigendem Vernetzungsgrad des Werkstoffes [HEI-06], wie auch in diesem Fall gezeigt werden konnte (vgl. Abbildung 4-1, S. 58). Da nur an diesem Werkstoff ein Rückgang der Randwinkel in der Hydrophobiemessung (vgl. Kapitel 4.1.4) beobachtet werden konnte, wurde auch diese Veränderung mit der durch die Vernetzung hervorgerufene Modifikation der Oberfläche in Verbindung gebracht.

### 5.1.2 Silikon-Elastomere

Silikon-Elastomere sind sowohl an oxidierender Atmosphäre als auch unter Sauerstoffausschluss thermisch sehr stabil. Die Oxidationsinduktionstemperatur liegt nur knapp unter 400°C und damit deutlich über den Werten der restlichen Werkstoffe (Abbildung 5-6). Die extrapolierte Zersetzungstemperatur wurde zu 385°C bestimmt.

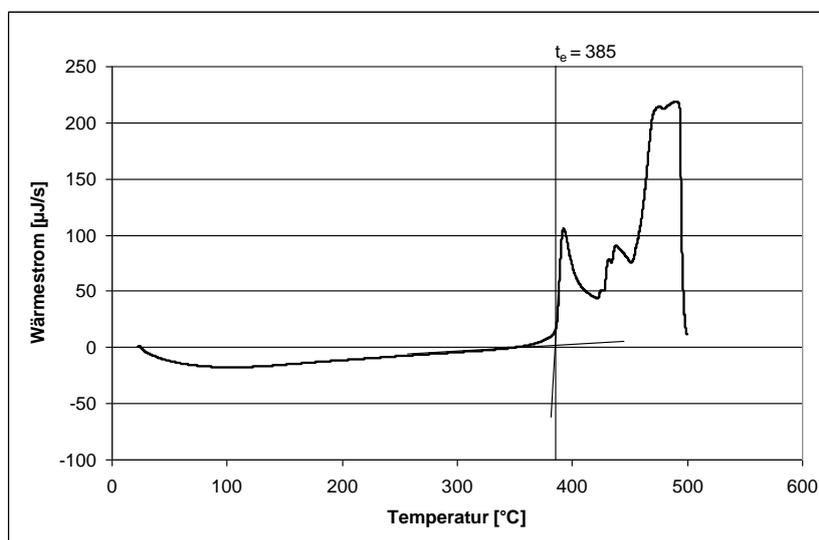


Abbildung 5-6: Wärmestrom von Silikon-Elastomer SIR A neu bei Aufheizung unter Sauerstoff

Silikon-Elastomere sind bekannt dafür, dass sie in hohem Maße niedermolekulare Verbindungen ausgasen. Eine Aufheizung unter Stickstoffatmosphäre an einer neuen Werkstoffprobe zeigte knapp 10% Masseverlust vor dem Erreichen der Hauptzersetzungsstufe (Abbildung 5-7). Die Pyrolyse unter Sauerstoffausschluss begann bei 420°C und war bei 600°C abgeschlossen. Die verbleibende Restmasse betrug 38%.

Bemerkenswerterweise verlief die Gewichtskurve einer thermisch belasteten Werkstoffprobe bis zum Einsatz der Pyrolyse nahezu identisch. Die Verflüchtigung niedermolekularer Bestandteile hatte sich im Vergleich zur neuen Probe nicht verändert. Der größte Teil der Ausgasungen geschah in der TGA bei Temperaturen oberhalb von 250°C, was immer noch deutlich über der Lagerungstemperatur von 200°C lag und damit den weitgehend identischen Verlauf erklären kann.

Die verbleibende Restmasse hatte sich in Folge der Lagerung erhöht. Eine gewisse Zersetzung von Polymer und Verdampfung der Zersetzungsprodukte musste demnach stattgefunden haben und den relativen Anteil der Füllstoffe vergrößert haben.

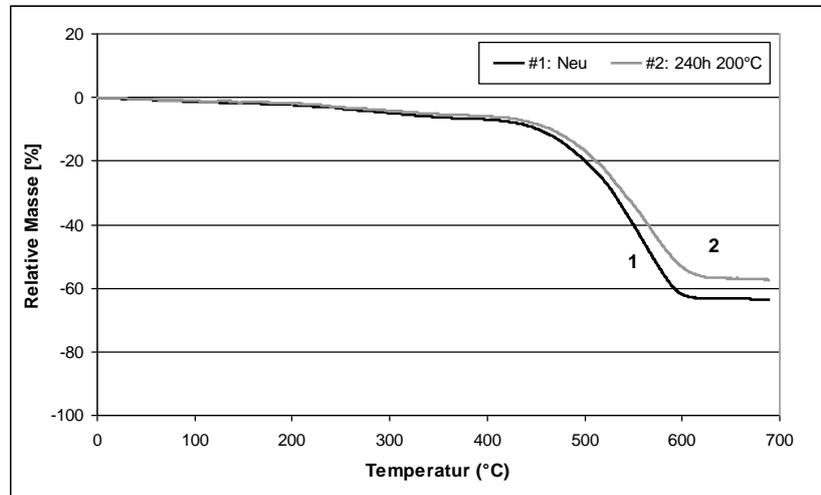


Abbildung 5-7: Relative Masse von SIR A neu und nach thermischer Lagerung bei Aufheizung in Stickstoffatmosphäre

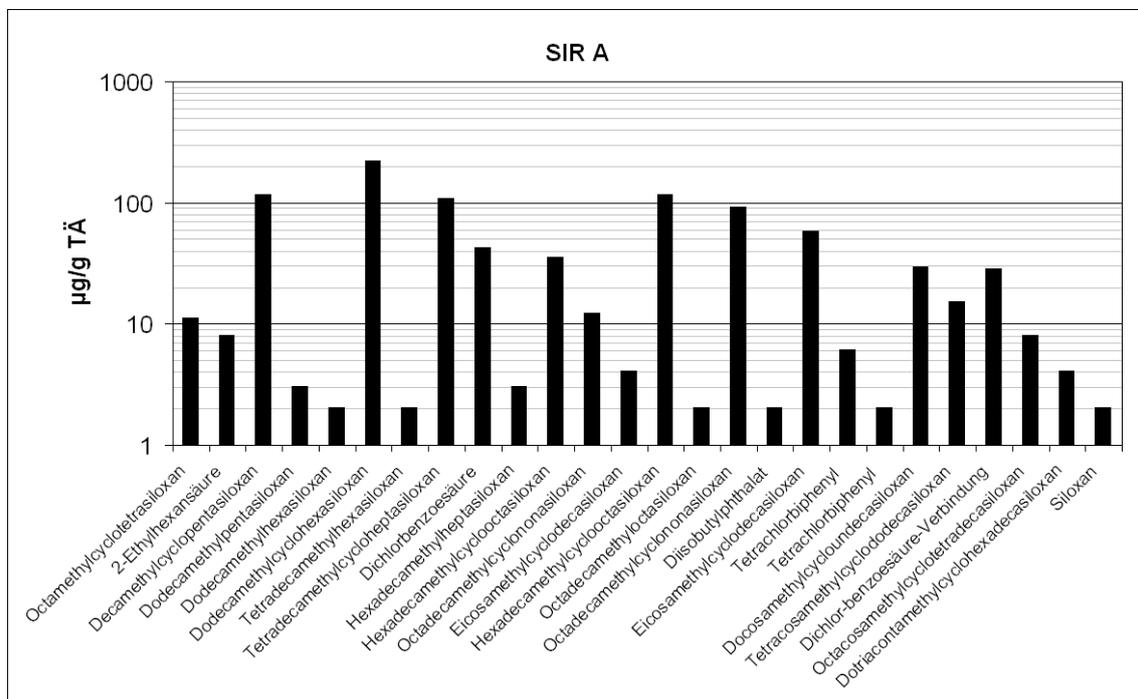


Abbildung 5-8: Mittels Gaschromatographie nachgewiesene Emissionen von SIR A neu bei 120°C (nach FUG [VDA-278])

Analog zur thermogravimetrischen Analyse lieferte die Gasanalyse ein breites Spektrum an flüchtigen Substanzen, die bei rein thermischer Belastung von 120°C emittiert wurden (Abbildung 5-8).

Bei genauerer Betrachtung handelte es sich bei den gasförmigen Ausdunstungen hauptsächlich um Verbindungen der Struktur *m*-Methyl-cylco-*n*-Siloxan. Cyclosiloxane sind ringförmige Si—O Strukturen, welche mit einem Rest *R* abgesättigt sind (Abbildung 5-9). Im Falle der gefundenen Verbindungen wurde der Rest aus einer Methylgruppe (CH<sub>3</sub>) gebildet, wie sie in der Struktur des Polydimethylsiloxans vorlag. Dies deckte sich mit den Erkenntnissen der Literatur, wonach unter thermischer Belastung ein Bruch der Hauptkette zufällig erfolgt und damit [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>n</sub> Stücke in zufälliger Länge gebildet werden. Die reaktiven Enden führen zu einem Ringschluss und formen daraus die Cyclosiloxane variabler Ordnung.

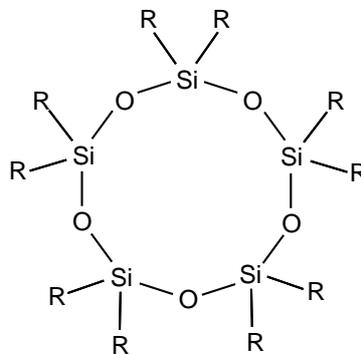


Abbildung 5-9: Decamethylcyclopentasiloxan

Andere Abbauprodukte als die der gezeigten Struktur konnten in den Ausgasungen nicht nachgewiesen werden. Es fand demnach ausschließlich der beschriebene pyrolytische Abbau statt, der daher mit den Veränderungen der elektrischen Eigenschaften wie der Verringerung im Durchgangswiderstand in Verbindung gebracht werden konnte.

Durch chemische Veränderungen aufgrund der Medienlagerung ist es denkbar, dass andere seitenständige Restgruppen gebildet werden, welche in der Folge ein strukturell anderes, möglicherweise polarisierbares Molekül formen.

### 5.1.3 Fluorpolymere

In Folge der thermischen Belastung hatte sich in allen Fluorpolymeren der Durchgangswiderstand (Abbildung 4-1, S. 58) verringert. Ebenso hatte sich die Permittivität der Werkstoffe (Abbildung 4-2, S. 59) geringfügig erniedrigt.

Die Aufheizung von ETFE A im Differenzkalorimeter unter Sauerstoff zeigte eine Oxidationsinduktionstemperatur von 310°C (Abbildung 5-10). Ein übermäßiger thermo-

oxidativer Abbau des Polymers im Laufe der Ofenalterung wurde aufgrund der bekannten thermischen Beständigkeit der Fluorpolymere als unwahrscheinlich eingestuft. Vielmehr wurde eine Veränderung der physikalischen Struktur des Polymers als Ursache für die Abweichungen der elektrischen Eigenschaften vermutet.

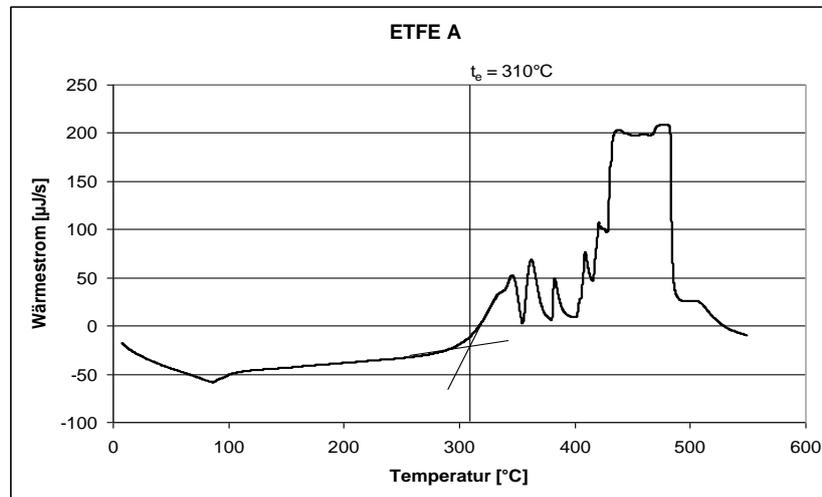


Abbildung 5-10: Wärmestrom von ETFE A neu bei Aufheizung unter Sauerstoffatmosphäre

Eine thermogravimetrische Analyse des ungealterten und belasteten Werkstoffes zeigte eine thermische Stabilität des Werkstoffes unter Sauerstoffausschluss bis wenigstens  $400^{\circ}\text{C}$  (Abbildung 5-11). Ein intensiver pyrolytischer Abbau erfolgt im Temperaturbereich zwischen  $450^{\circ}\text{C}$  und  $550^{\circ}\text{C}$ . Die ungealterte Werkstoffprobe zeigte einen Masseverlust zwischen RT und  $400^{\circ}\text{C}$  – vor Erreichen der Pyrolysetemperatur – von rund 3%. Hier verflüchtigten sich Additive, niedermolekulare Verbindungen etc., die bereits im ungealterten Werkstoff vorhanden sind (nicht zu verwechseln mit niedermolekularen Verbindungen, die möglicherweise in Folge von Kettenbrüchen während der Belastung gebildet werden). Dieser Massenrückgang konnte am belasteten Werkstoff nicht mehr beobachtet werden. Der Anteil leicht flüchtiger Verbindungen wurde demnach während der Lagerung bei erhöhter Temperatur ausgegast.

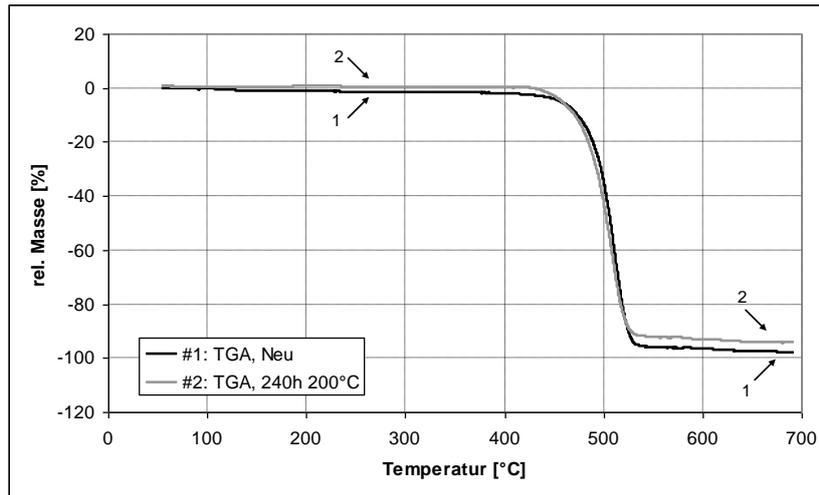


Abbildung 5-11: Relative Masse von ETFE A neu und nach thermischer Belastung bei Aufheizung unter Stickstoffatmosphäre

Die Analyse der bei 120°C messbaren Ausgasungen brachte einige Kohlenwasserstoff- und Fluorkohlenwasserstoff-Verbindungen hervor, welche teilweise als Weichmacher Anwendung finden (Abbildung 5-12). Squalen ( $C_{30}H_{50}$ ) ist ein unpolares Antioxidans, welches in Benzin und Alkohol gut löslich ist, jedoch nicht in Wasser [RÖM-09]. Alle Emissionen lagen allerdings im Vergleich zu den Werkstoffgruppen der Silikon-Elastomere und vernetzten Polyolefine in sehr geringer Konzentration vor.

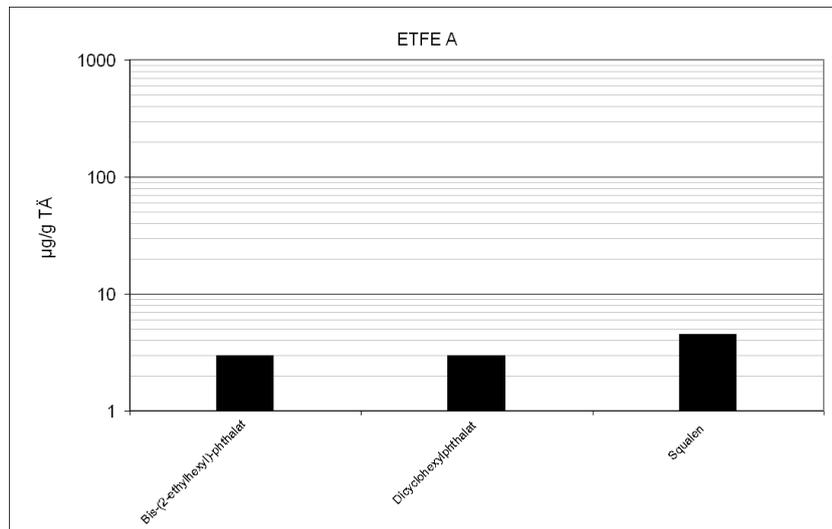


Abbildung 5-12: Mittels Gaschromatographie nachgewiesene Emissionen von ETFE A neu bei 120°C (nach FUG [VDA-278])

Trotz des eher geringen Anteils an niedermolekularen Verbindungen, welche im Zuge der Ofenalterung ausgegast wurden, ist eine Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften nicht

auszuschließen. Der Verlust von Weichmacher verringert die Glasübergangstemperatur und die Molekülbeweglichkeit, mit Auswirkungen auf die spezifische Leitfähigkeit des Werkstoffes. Größerer Bedeutung wird in diesem Zusammenhang allerdings der physikalischen Modifikation des Polymers durch die hohe Temperatur zugemessen. Eine genaue Analyse des Schmelzverhaltens von neuem und getempertem ETFE wurde im Differenzkalorimeter durchgeführt (Abbildung 5-13).

Der endotherme Schmelzpeak des ungealterten Werkstoffes lag bei 271°C, der Peakanfang bei 240°C und das Peakende bei 278°C. Derselbe Peak wurde am gealterten Werkstoff (200°C, 240h) bei 268°C gemessen mit einem deutlich verschobenen Peakanfang bei 219°C und identischem Peakende bei 278°C. Insgesamt zeigt der Schmelzpeak eine Ausbuchtung zu niedrigeren Temperaturen, eine sog. „Temper Schulter“. Die Lage eines Temperpeaks oder einer Temper Schulter ist abhängig von der Temperatur der thermischen Lagerung. Liegt sie oberhalb des Glasübergangs ( $T_{g, \text{ETFE}} \approx -100^\circ\text{C}$ ), wie in diesem Fall, so bilden sich unter dem Einfluss der erhöhten Temperatur sehr kleine Kristallite unterschiedlicher Lamellendicke aus, die bei einer Temperatur knapp oberhalb der Lagertemperatur wieder aufschmelzen. Bei hoher Lagertemperatur und –dauer steigt die Ausprägung der Temper Schulter aufgrund der zunehmenden Anzahl von Kristalliten gleicher Lamellendicke [EHR-03].

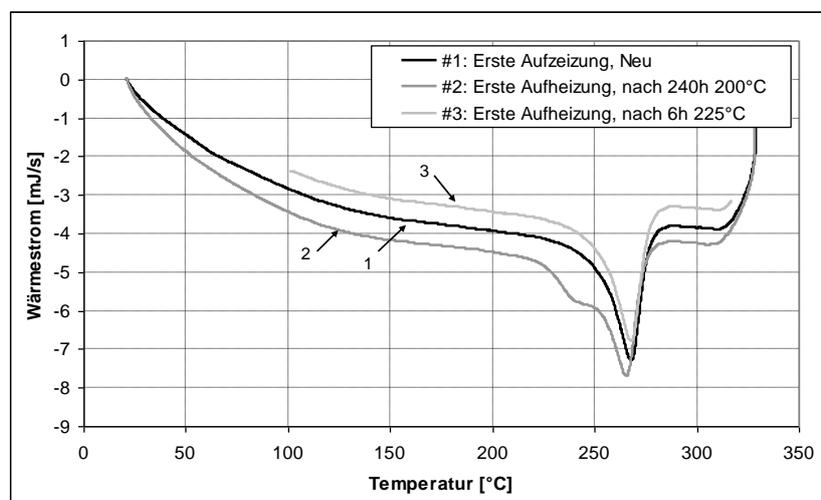


Abbildung 5-13: Wärmestrom von ETFE A neu, nach 240 Stunden bei 200°C und nach 6 Stunden bei 225°C bei Aufheizung unter Stickstoffatmosphäre

Um den Einfluss veränderter Kristallitgrößenverteilung von permanenten chemischen Veränderungen unterscheiden zu können, ist es erforderlich, eine zweite Aufheizung nach kontrollierter Abkühlung durchzuführen. Am Prüfling ETFE A konnte in einer zweiten Aufheizung kein Unterschied in Lage und Form der Schmelzpeaks gegenüber der Messung am Prüfling ETFE A neu mehr festgestellt werden, die Veränderung konnte eindeutig der gezeigten physikalischen Modifikation der Polymerstruktur zugeordnet werden. Da die

Leitfähigkeit eines Polymers von eben dieser Struktur mitbestimmt wird, konnte die Veränderung des Durchgangswiderstandes an ETFE A nach 240 Stunden Belastung bei 200°C (siehe Kapitel 4.1.1) auf diesen Effekt mit zurückgeführt werden.

Am Prüfling ETFE A nach 6 Stunden Belastung bei 225°C konnte kein Rückgang im spezifischen Durchgangswiderstand beobachtet werden (siehe Kapitel 4.1.1). Übereinstimmend zeigt der Schmelzpeak der Probe von ETFE A nach 6 Stunden bei 225°C in Abbildung 5-13 keine Temperschulter und im Vergleich zum Prüfling ETFE A neu keine Veränderung in der Kristallinität.

## **5.2 Medienlagerung**

In den Untersuchungen zur Medienbeständigkeit zeigten sich vor allem die Silikon-Elastomere empfindlich gegenüber dem Kontakt mit Mineralölen. Doch auch in den anderen untersuchten Stoffgruppen konnten Veränderungen nachgewiesen werden.

### **5.2.1 Vernetzte Polyolefine**

Die vernetzten Polyolefine zeigten nur eine sehr geringe Quellung bei der Lagerung in Benzin (vgl. Abbildung 4-6, S. 66). In Folge der Diesellagerung konnte keine Quellung beobachtet werden, obwohl eine geringe Gewichtszunahme verzeichnet wurde. Die Permittivität (vgl. Abbildung 4-9, S. 69) der PO-X A Prüflinge verringerte sich durch die Lagerung in Diesel und erhöhte sich im Falle von Benzin. Diese Erhöhung konnte ebenso an PO-X B beobachtet werden.

Die thermogravimetrische Analyse des Prüflings PO-X A zeigte unter Stickstoffatmosphäre den bereits bei der thermischen Alterung (vgl. Abbildung 5-2, S. 74) vorgestellten zweistufigen Zersetzungsverlauf (Abbildung 5-14). In Folge der Medienlagerung veränderte sich der Ablauf des Masseverlustes geringfügig. Die Restmasse des Werkstoffs zeigte allenfalls minimale Abweichungen im Vergleich zum neuen Zustand.

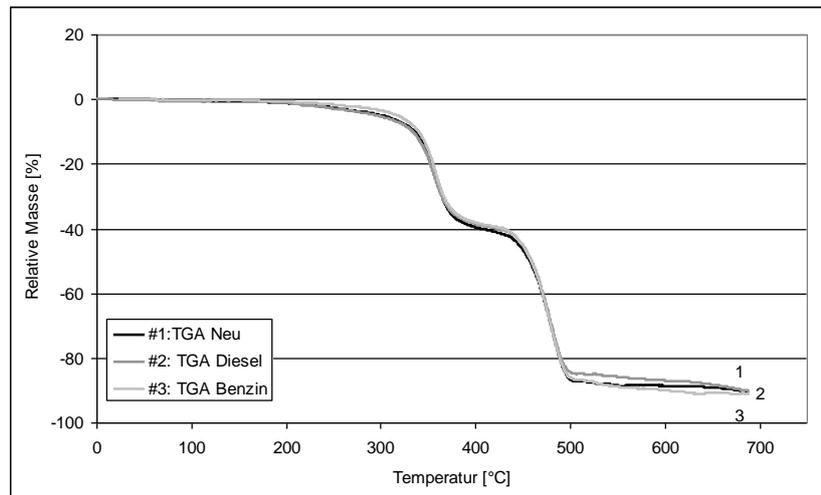


Abbildung 5-14: Relative Masse von PO-X A neu und nach Medienlagerung (24h bei RT) bei Aufheizung unter Stickstoffatmosphäre

Der Prüfling PO-X B zeigte ebenfalls einen zweistufigen Massenabbau, jedoch mit anderen Zersetzungstemperaturen. Einen besseren Vergleich des Zersetzungsablaufs erlaubt die Betrachtung der relativen Massenänderung als Ableitung der relativen Masse, welche hier als differenzielle TGA (dTGA) bezeichnet wird (Abbildung 5-15). Die Reaktionsmaxima werden an den Peakspitzen der Ableitungen festgelegt und als Reaktionstemperatur der Zersetzungsstufe bezeichnet. In Folge der Lagerung in Benzin verschoben sich die Reaktionsmaxima geringfügig in Richtung niedrigerer Temperaturen.

Die Verschiebung des Reaktionspeaks hin zu niedrigeren Temperaturen kann durch unterschiedliche Veränderungen im Polymer hervorgerufen worden sein. Nach [SCH-00] ist eine Abweichung der Pyrolysetemperatur ein Indikator für eine Veränderung in der Molmasse des Werkstoffes. Demnach geht mit Verringerung der Reaktionstemperatur eine Verkürzung der mittleren Moleküllänge einher und entsprechend mit Erhöhung der Reaktionstemperatur eine fortschreitende Polymerisation.

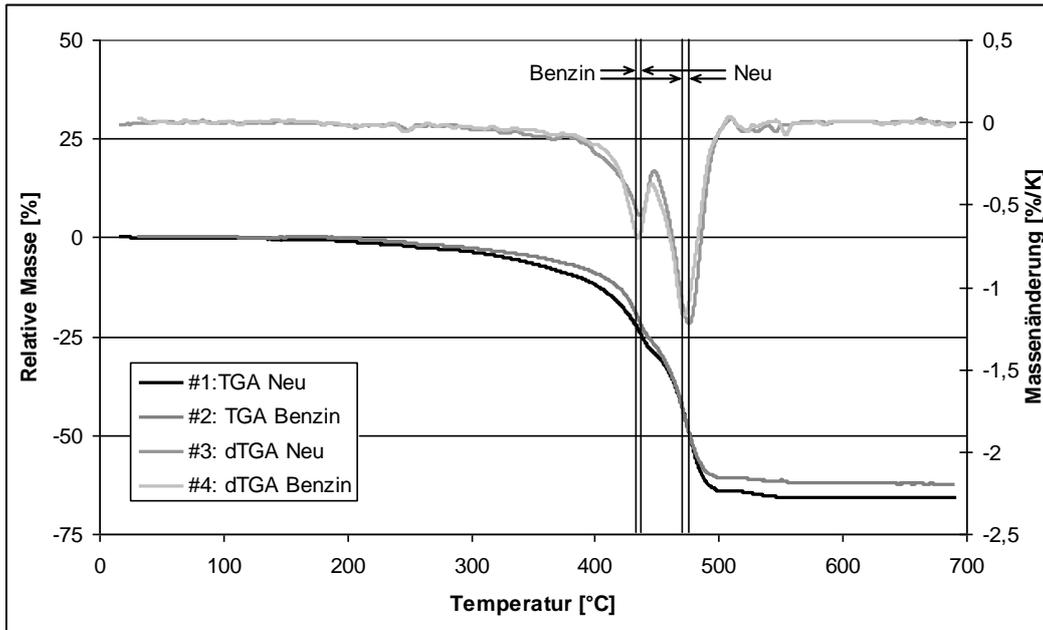


Abbildung 5-15: Relative Masse und Massenänderung von PO-X B neu und nach Medienlagerung (24h bei RT) bei Aufheizung unter Stickstoffatmosphäre

Mögliche chemische Umwandlungen im Polymer wurden durch eine Analyse des Schmelzverhaltens bewertet (Abbildung 5-16). Wie bereits im Falle der thermischen Lagerung (vgl. Abbildung 5-5, S. 76) hatte sich die Enthalpie des Schmelzvorganges der in Benzin gelagerten Probe verringert, was grundsätzlich auf Vernetzungsvorgänge hinweist. Der Rückgang der Enthalpie fiel mit 30% geringer aus als bei der thermisch belasteten Probe, allerdings verringerte sich die Peak-Temperatur des Schmelzvorganges nach Medienlagerung nicht, sondern erhöhte sich um weitere 3 K. Beides konnte sowohl in der ersten als auch in der zweiten Aufheizung beobachtet werden, ein Einfluss der Kristallinität konnte daher ausgeschlossen werden.

Damit zeigte die Veränderung des Schmelzpeaks zwar eindeutig chemische Veränderungen der Polymerstruktur an, die Verläufe deckten sich jedoch nicht mit den für Vernetzungsvorgänge typischen Kennzeichen, wie sie in Abbildung 5-5, S. 76 gezeigt wurden. Als Ursache wurde eine chemische Reaktion des Polymers mit dem Benzin in Überlagerung mit einer Vernetzungsreaktion vermutet. Die Reaktionsprodukte wurden verantwortlich gemacht für die Abweichungen der dielektrischen Eigenschaften von den für gemischte Dielektrika theoretisch berechneten Werten.

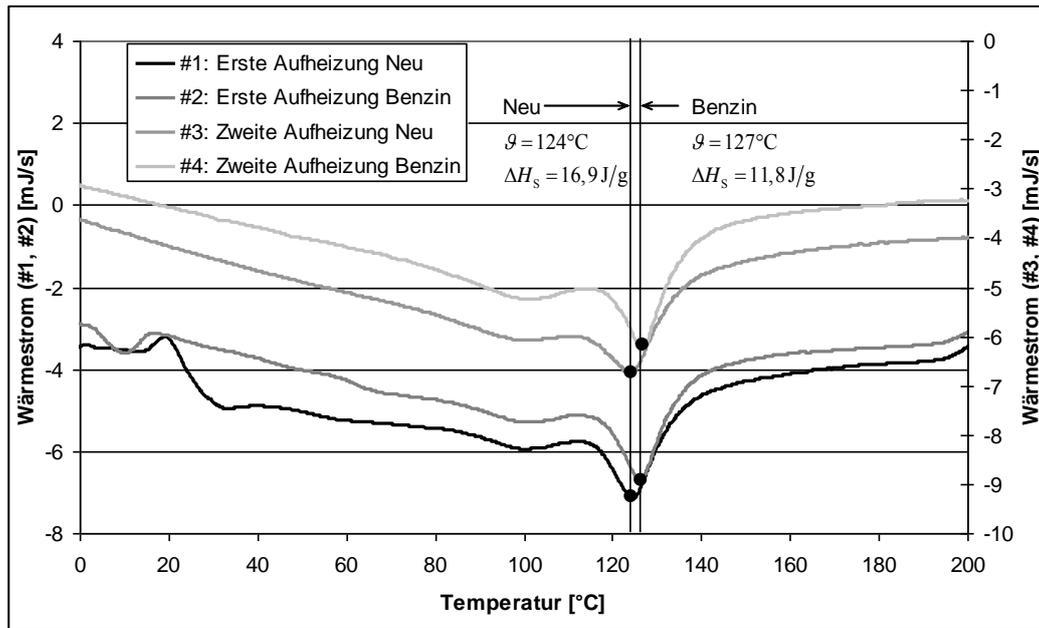


Abbildung 5-16: Wärmestrom von PO-X B neu und nach Medienlagerung (24h bei RT) bei Aufheizung unter Stickstoffatmosphäre

### 5.2.2 Silikon-Elastomere

Die Gruppe der Silikon-Elastomere zeigte sich sehr empfindlich gegenüber dem Kontakt mit Mineralölen. Eine starke Quellung (vgl. Abbildung 4-6, S. 66) konnte durch Diesel und Benzin hervorgerufen werden, ebenso veränderten sich die dielektrischen Eigenschaften der Silikonprüflinge deutlich (vgl. Abbildung 4-9, S. 69). Im Falle von Diesel konnte die resultierende Permittivität mit Hilfe von Mischungsformeln nachvollzogen werden. Die Erhöhung der Permittivität durch Lagerung in Benzin konnte bislang nicht erklärt werden.

Aufgrund der deutlichen Reaktion der Polymere mit den Mineralölen sollte das Verhalten der Prüflinge ausführlicher untersucht werden. Der pyrolytische Abbau von SIR A zeigte je nach Medienlagerung deutlich verschiedene Verläufe (Abbildung 5-17). Das im Werkstoff aufgenommene Fluid verursachte einen Masseverlust bei Temperaturen bis  $200^\circ\text{C}$ . Benzin mit einem Siedebereich von  $25^\circ\text{C}$  bis  $210^\circ\text{C}$  verflüchtigte sich am schnellsten, gefolgt von Diesel mit einem Siedebereich von  $170^\circ\text{C}$  bis  $390^\circ\text{C}$  [WEA-68]. Die Verdunstung von Motoröl mit Siedetemperaturen von über  $300^\circ\text{C}$  ging fließend über in die Zersetzung des Polymers und des Öls, so dass eine klare Trennung hier nicht möglich war. Die Restmassen bei  $700^\circ\text{C}$  des im Diesel gelagerten Werkstoffes verringerte sich in Folge der Medienlagerung, was eine Veränderung im Gehalt an Füllstoffen vermuten ließ.

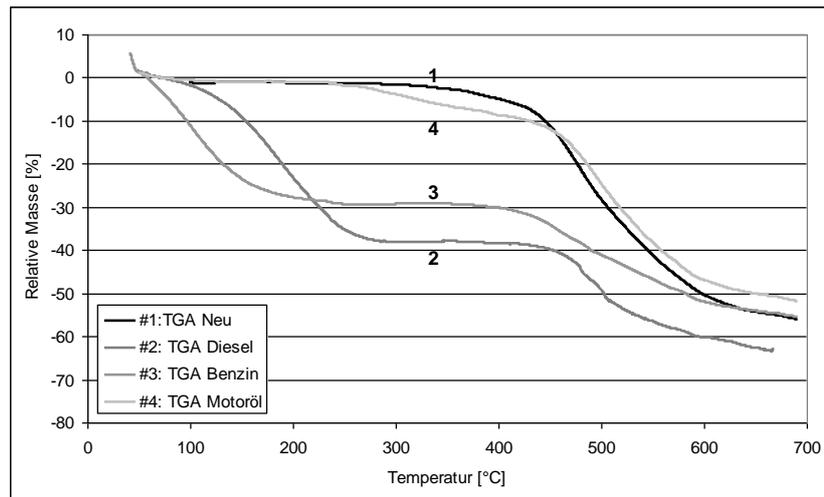


Abbildung 5-17: Relative Masse von SIR A neu und nach Medienlagerung (24h bei RT) bei Aufheizung unter Stickstoffatmosphäre

Da Abbildung 5-17 erahnen lässt, dass die Zersetzung der Werkstoffe bei 700°C nicht vollständig abgeschlossen ist, wurden Proben der Werkstoffe in einem externen Prüflabor einer thermogravimetrischen Analyse bis 1000°C unterzogen, von denen stellvertretend die Messung des Werkstoffes SIR A gezeigt wird (Abbildung 5-18). Tatsächlich findet oberhalb von 700°C ( $m_{rel}(700^\circ\text{C}) \approx -60\%$ ) noch ein geringer Abbau statt, so dass sich ein Masseverlust der Hauptzersetzungsstufe von 62,7% ergibt. Abbildung 5-18 zeigt jedoch deutlich, dass oberhalb von 700°C keine neuen Abbauprozesse mehr stattfinden und damit keine zusätzlichen Informationen gewonnen wurden.

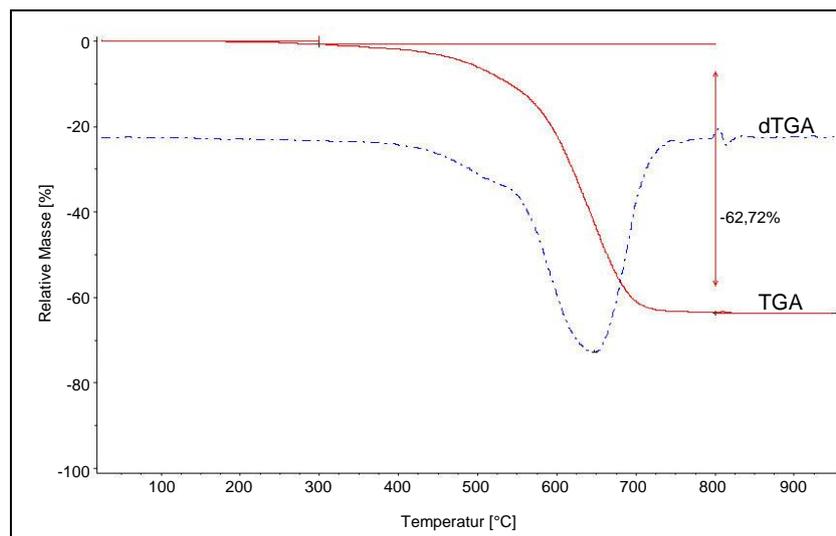


Abbildung 5-18: Relative Masse von SIR A neu bei Aufheizung unter Stickstoffatmosphäre bis 1000°C bei Prüfung in externem Labor

Ein weitgehend identisches Abbauverhalten zeigten die Prüflinge von SIR B (Abbildung 5-19). Die Verläufe der relativen Massen in der Thermogravimetrischen Analysen waren in qualitativ guter Übereinstimmung mit Abbildung 5-17 des Werkstoffes SIR A. Lediglich die Verteilung der Restmassen unterscheidet sich geringfügig von SIR A.

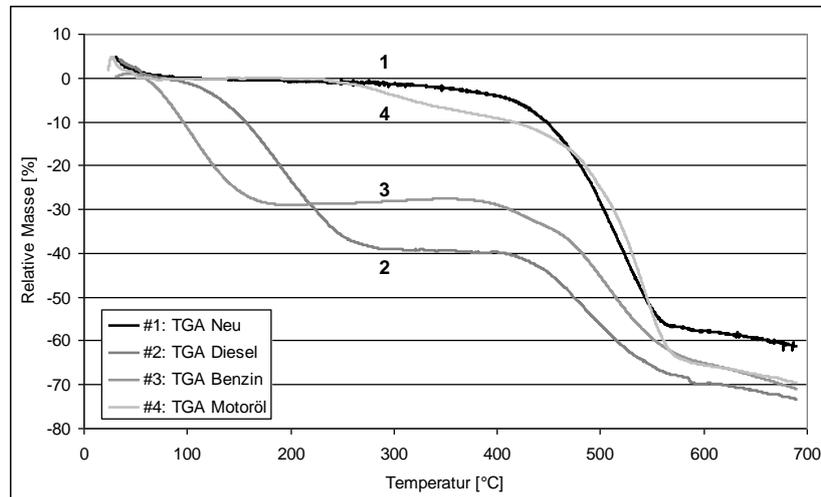


Abbildung 5-19: Relative Masse von SIR B neu und nach Medienlagerung (24h bei RT) bei Aufheizung unter Stickstoffatmosphäre

Am Prüfling SIR C konnte ein Zersetzungsverhalten beobachtet werden, das qualitativ dem der anderen beiden Silikonprüflingen gleich, jedoch einige wesentliche Unterschiede aufzeigte (Abbildung 5-20). So schien dieser Werkstoff zunächst einen sehr hohen Anteil an Füllstoffen aufzuweisen, die Restmasse bei 700°C wurde zu 70% der Ausgangsmasse bestimmt.

Die auf den Polymeranteil bezogene Restmasse veränderten sich bei den Prüflingen SIR A und B in Folge der Medienlagerung nur geringfügig. Bei SIR C zeigte sich bei dem Diesel-gelagerten Prüfling eine Verringerung der Restmasse von 70% auf 61% (um den Fluidanteil bereinigt). Folglich wurde ein Teil des Füllstoffs im Medienbad ausgewaschen und zusätzlich die Zersetzung des Polymers unter erhöhter Temperatur begünstigt. Tatsächlich konnte bei anschließender Rücktrocknung der in Diesel gelagerten Silikonprüflinge im Ofen (240h, 70°C) eine Prüflingsmasse rund 2,1% (SIR A), 1,4% (SIR B) und 6,4% (SIR C) unter der Ausgangsmasse gemessen werden.

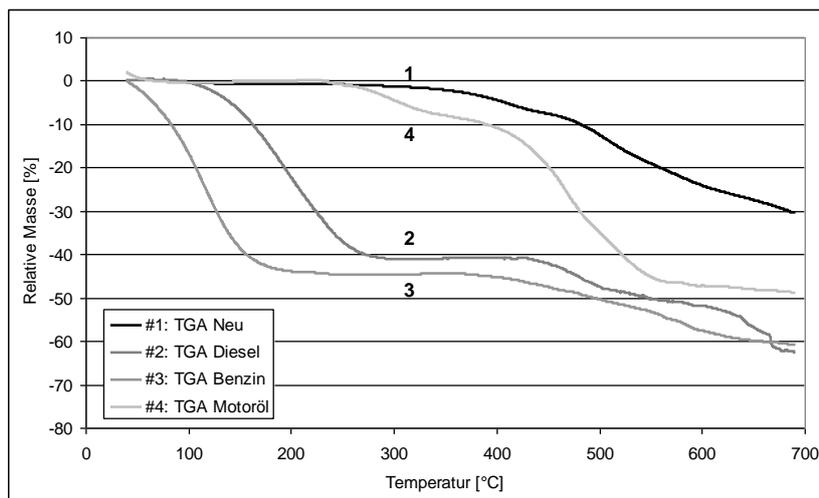


Abbildung 5-20: Relative Masse von SIR C neu und nach Medienlagerung (24h bei RT) bei Aufheizung unter Stickstoffatmosphäre

Um die Abbaukinetik der Polymere detaillierter darstellen zu können, wurde erneut die Darstellung der differentiellen TGA gewählt. Dies wird stellvertretend am Prüfling SIR B vorgestellt. Die gleichen Befunde wurden an den Prüflingen SIR A und C nachgewiesen, die gemachten Aussagen gelten analog.

Die zu Abbildung 5-19 zugehörige Darstellung der relativen Massenänderung des Prüflings SIR B zeigte deutliche Peaks der Verdunstung der aufgenommenen Medien (Abbildung 5-21). Anhand der Peaks der dTGA-Kurven konnte der Punkt der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit als Reaktionspunkt definiert werden. Bei dem unbehandelten Prüfling wurde der Reaktionspunkt der Hauptpyrolyse des Polymers zu 518°C bestimmt. Dieser verringerte sich aufgrund der Lagerung im Dieselkraftstoff geringfügig zu 508°C.

Deutlich ausgeprägter konnte eine Verringerung des Reaktionspunktes auf 486°C beim benzingelagerten Prüfling ausgemacht werden. Zusätzlich trat ein zweiter Peak bei 424°C in Erscheinung, welcher am neuen Prüfling nicht beobachtet werden konnte. Entsprechend der Literatur [SCH-00], wonach eine Verschiebung des Reaktionspunktes auf Veränderungen des Molekulargewichts schließen lässt, konnte auch in diesem Fall eine chemische Reaktion des Polymers mit den Fluiden vermutet werden.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Messung der elektrischen Parameter ist die Veränderung in Folge der Diesellagerung nur gering, im Falle der Benzinlagerung jedoch deutlich ausgeprägt. Der chemische Angriff des Polymers durch das Benzin konnte daher als Ursache für die Veränderungen der elektrischen Eigenschaften (Abbildung 4-8 bis Abbildung 4-10, S. 68ff) identifiziert werden.

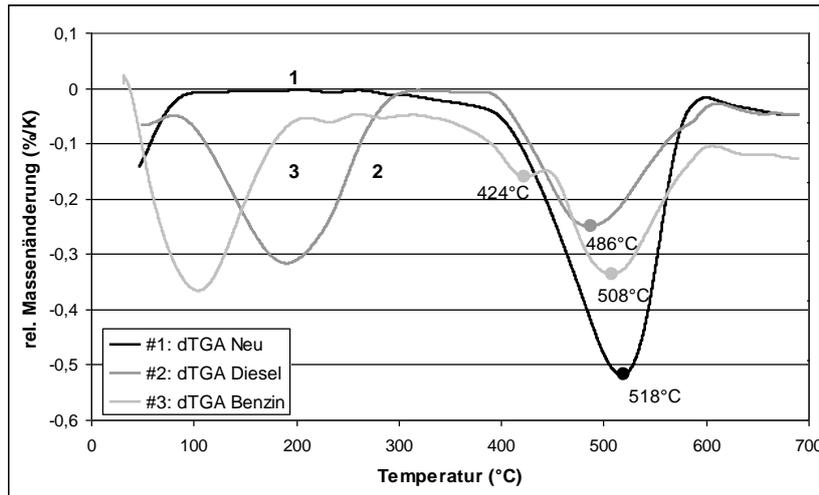


Abbildung 5-21: Relative Massenänderung von SIR B neu und nach 24 Stunden Medienlagerung

Am Beispiel von SIR C konnte gezeigt werden, dass sich durch die Lagerung im Dieselmotorkraftstoff ebenfalls ein zweiter Reaktionspeak ausbilden kann, welcher beim unbehandelten Werkstoff nicht beobachtet werden konnte (Abbildung 5-22). Eine Überlagerung der differentiellen Thermoanalyse mit einer kalorimetrischen Messung zeigte bei der gleichen Reaktionstemperatur einen neuen exothermen Peak im Wärmestrom der gealterten Probe, welcher an einer neuen Probe nicht auftrat. Der in den dTGA-Messungen beobachtete Effekt konnte so mit einer Stoffumwandlung in Form von Kettenbrüchen in Verbindung gebracht werden und eventuelle andere Einflüsse ausschließen.

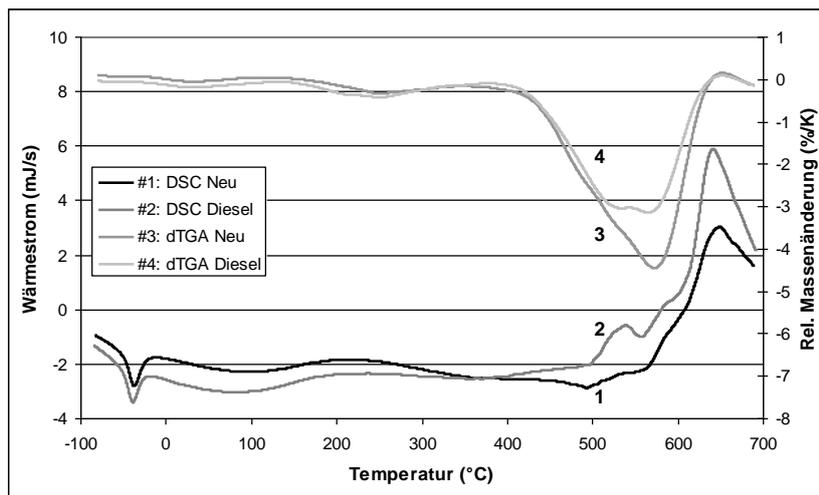


Abbildung 5-22: Wärmestrom und rel. Massenänderung von SIR C neu und nach Medienlagerung

Ein qualitativ ähnliches, jedoch deutlich ausgeprägteres Verhalten konnte am Prüfling SIR A beobachtet werden (Abbildung 5-23). Hier wurde nicht ein zusätzlicher exothermer Peak bei der Zersetzung im Wärmestrom beobachtet, vielmehr verschob sich der vollständige

Zersetzungsvorgang um rund 70 K in Richtung niedrigerer Temperaturen. Der Pyrolyseeinsatz und damit die thermische Stabilität dieses Werkstoffes waren deutlich herabgesetzt. Eine Modifikation des Polymers durch die Einwirkung der Medien durch Kettenbrüche und Abbaureaktionen konnte gefolgert werden.

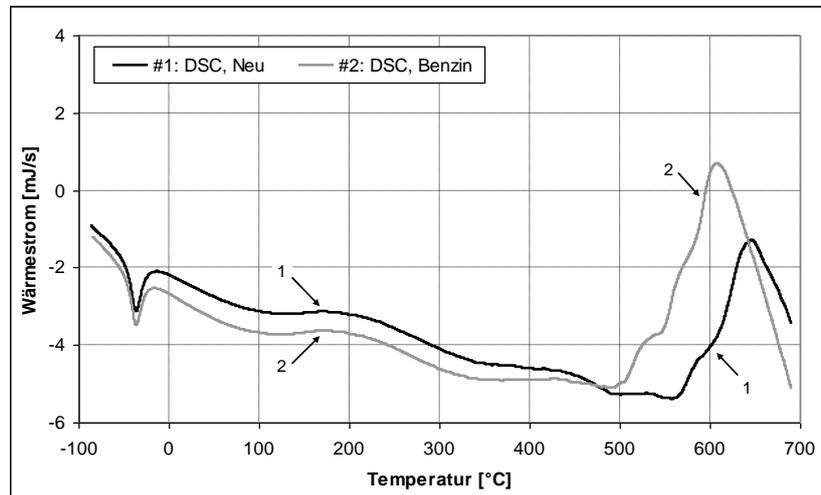


Abbildung 5-23: Wärmestrom von SIR A neu und nach Medienlagerung

Um die chemischen Abbaureaktionen nachweisen zu können und auszuschließen, dass die gefundenen Veränderungen rein durch den Verlust an Stabilisatoren begründet sind, wurden an den Silikon-Prüflingen Infrarot-Spektroskopie Messungen durchgeführt. Die Messung erfolgte an neuen, unbehandelten und an gealterten, mediengelagerten Prüflingen im Reflektionsverfahren mit einer Auflösung von 2 Wellenzahlen.

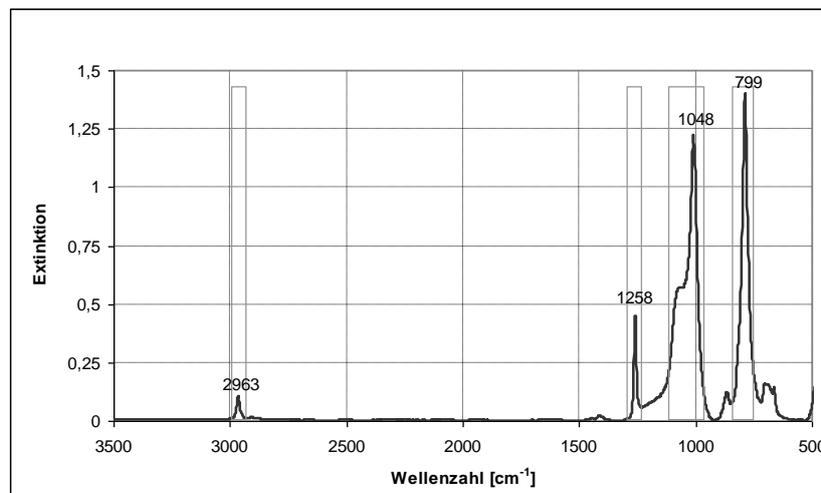


Abbildung 5-24: FTIR-Spektrum von SIR A neu

Die Ergebnisse wurden als Extinktionswerte dargestellt. Peaks in den Diagrammen entsprechen damit Absorptionen im Werkstoff, Nulllinien stehen für Durchlässigkeit.

Der neue Werkstoff SIR A zeigte in der FTIR-Messung zwei markante Absorptionsbereiche (Abbildung 5-24). Der kleine Peak bei ca.  $3000\text{ cm}^{-1}$  entspricht der Absorptionslinie von Wasser war damit auf Feuchtigkeit im Werkstoff zurückzuführen. Die zahlreichen Peaks im Bereich zwischen  $1500\text{ cm}^{-1}$  und  $500\text{ cm}^{-1}$  waren auf verschiedenartige Schwingungen des Polydimethylsiloxans zurückzuführen und spezifisch für den untersuchten Werkstoff. Eine Übersicht über die relevanten Molekülgruppen, deren mögliche Schwingungsmoden und die zugehörigen Wellenzahlen gibt Tabelle 5-1:

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Gruppe	Schwingungsmodus
1275	Si—CH <sub>3</sub>	Deformationsschwingung
1270 - 1240	Si—(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Deformationsschwingung
1260 - 1250	Si—(CH <sub>3</sub> ) <sub>x</sub>	Symmetrische Deformationsschwingung
1090 - 1020	Si—O—Si Si—O—C	Streckschwingung
1075	Si—O <sub>2</sub>	Streckschwingung
1064	Si—O	Streckschwingung
1050	Si—O—Si	asymm. Streckschwingung
880	Si—(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Streckschwingung
845 - 840	Si—(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Kipp- und Streckschwingung
814 - 800	Si—(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Kipp- und Streckschwingung
800	Si—(CH <sub>3</sub> ) <sub>1,3</sub>	Kipp- und Streckschwingung

Tabelle 5-1: Wellenzahlen von Silizium- und Methylgruppen [SOL-00]

Aufgrund gewisser Überschneidungen konnten die einzelnen Peaks nicht immer eindeutig einer bestimmten Molekülschwingung zugeordnet werden, die Bereiche decken sich jedoch mit den für Polysiloxane typischen Absorptionsbanden (grau markiert in allen Abbildungen).

Der gealterte Werkstoff nach Lagerung in Benzin zeigte ein nur geringfügig geändertes Absorptionsbild in der FTIR-Messung (Abbildung 5-25). Deutlich verändert hatte sich die Region zwischen  $3000\text{ cm}^{-1}$  und  $2800\text{ cm}^{-1}$ . In diesem Bereich liegen die Absorptionsbanden von aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die zusätzlichen Peaks sind damit auf Rückstände des Kraftstoffes zurückzuführen.

Nicht so auffällig war eine Veränderung an der Schulter des mittleren der drei Peaks im Bereich unterhalb von  $1500\text{ cm}^{-1}$ , wo im Vergleich zum neuen Werkstoff ein kleiner zusätzlicher Peak in Erscheinung trat.

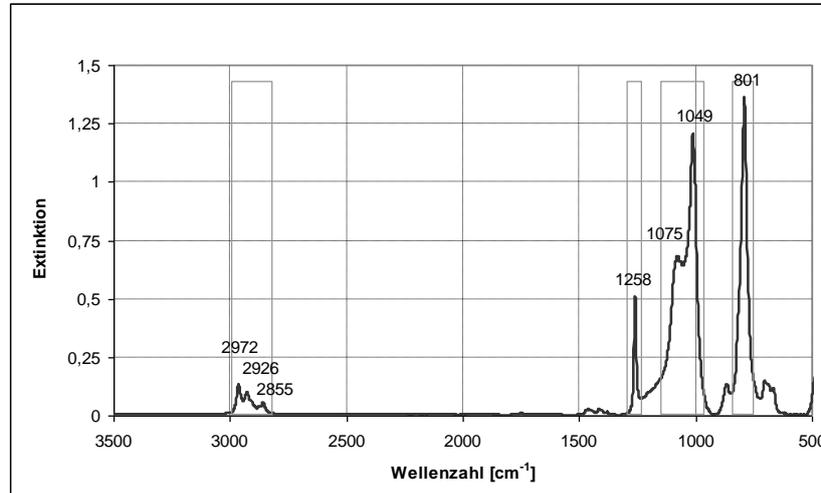


Abbildung 5-25: FTIR-Spektrum von SIR A nach Benzinlagerung

Die Abweichung wurde deutlicher bei der Betrachtung eines Differenzspektrums von neuem und benzingelagertem Werkstoff (Abbildung 5-26). Dazu wurden die Extinktionswerte einer jeden Wellenzahl des neuen Werkstoffes von denen des gealterten Werkstoffes subtrahiert, um Veränderungen deutlicher hervorzuheben.

Tatsächlich befand sich in dieser Darstellung der größte Peak nicht bei der neu aufgetauchten Absorptionsbande der Kohlenwasserstoffe, sondern an jener verstärkten Peakschulter aus Abbildung 5-25. Da der Peak sich im Vergleich zum neuen Werkstoff aufgebaut hatte, war die Ursache hierfür zusätzliche Absorptionen aufgrund neuer Verbindungen. Ein Vergleich mit Tabelle 5-1 zeigt eine exakte Übereinstimmung mit der Schwingungsfrequenz der Streckschwingung von Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) bei  $1075\text{ cm}^{-1}$ . Zwar stellt das Verfahren der FTIR keinen definitiven Nachweis für das Vorhandensein einer solchen Verbindung dar, aufgrund der verfügbaren Ausgangsprodukte im Werkstoff wurde jedoch als Erklärung des neu aufgebauten Peaks zusätzliche Siloxanverbindungen – mutmaßlich  $\text{SiO}_2$  – vermutet.

Damit konnte weiter gefolgert werden, dass diese Verbindungen durch die Einwirkung des Benzins während der Medienlagerung durch Abspaltung gebildet wurden. Das im Vergleich zu den Ausgangsstoffen Benzin und Silikon polarere  $\text{SiO}_2$  ( $\epsilon_r \approx 4$ ) kann somit für die Erhöhung der Permittivität (Abbildung 4-9, S. 69) des gealterten Stoffes mit verantwortlich sein.

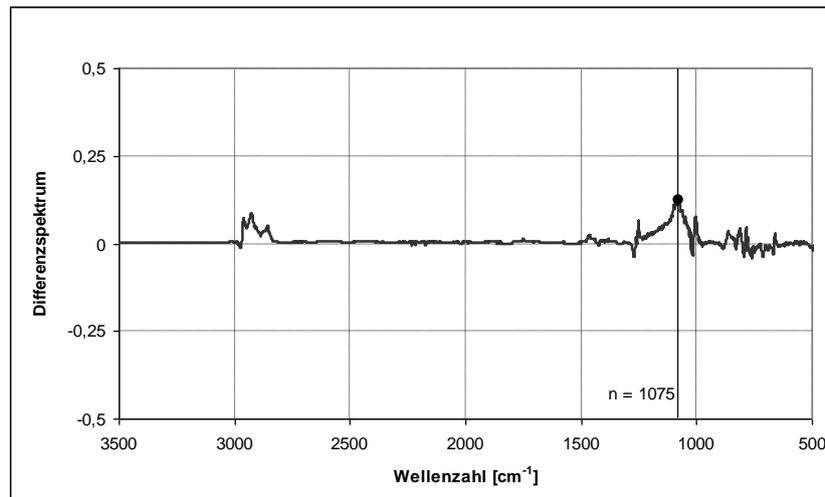


Abbildung 5-26: Differenzspektrum von SIR A neu und nach Benzinlagerung

### 5.2.3 Fluorpolymere

Die Fluorpolymere zeigten sich am wenigsten empfindlich im Kontakt mit Mineralölen. Bei den dielektrischen Eigenschaften (Abbildung 4-9, S. 69) konnte nur eine sehr geringe Veränderung festgestellt werden. Eine Quellung (Abbildung 4-6, S. 66) fand ebenfalls kaum statt.

In Übereinstimmung mit den bisherigen Erkenntnissen konnte mit Hilfe der thermischen Analyse kaum eine Veränderung in Folge der Lagerung in Benzin, Diesel oder Motoröl nachgewiesen werden. Stellvertretend ist dies für die Diesellagerung dargestellt (Abbildung 5-27). Die Zersetzungskurven der relativen Massen ließen keinen Unterschied erkennen, die Punkte der maximalen Reaktionskinetik stimmten exakt überein.

Gleiches galt für die kalorimetrischen Messungen. Schmelzpunkt und Schmelzenthalpie zeigten keine Veränderung im Vergleich zum unbehandelten Prüfling.

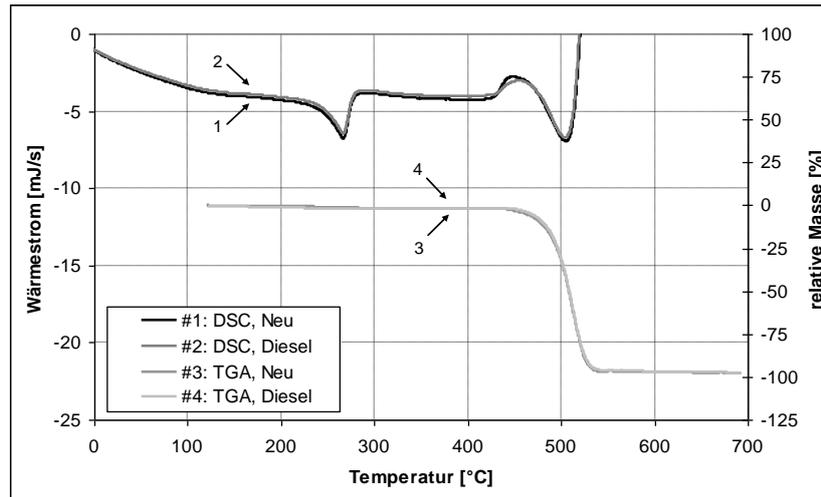


Abbildung 5-27: Wärmestrom und relative Masse von ETFE neu und nach Medienlagerung

### 5.3 Oxidative Induktionszeit

Im Rahmen der Reaktionskinetik spielen Antioxidantien eine entscheidende Rolle. Die Bestimmung der oxidativen Induktionszeit (OIT) ist ein Verfahren, welches die Beständigkeit von Werkstoffen gegenüber thermisch-oxidativem Angriff bestimmt, welche maßgeblich von den im Werkstoff vorhandenen Stabilisatoren bestimmt wird. Der Zusammenhang zwischen der Wirksamkeit und der Konzentration von Antioxidantien mit der Oxidationsinduktionszeit wurde in der Literatur mehrfach bestätigt (vgl. Kapitel 3.2.4).

In den gezeigten Vorversuchen in Form von dynamischen OIT-Messungen wurden die Oxidationsinduktionstemperaturen der verschiedenen Werkstoffgruppen ermittelt. Die Haltetemperaturen der statischen OIT-Messungen liegen üblicherweise in der Nähe der OIT-Temperatur und sind abhängig von der Stabilisierung und Zusammensetzung des untersuchten Werkstoffes. In wiederholten Aufheizungen mit verschiedener Zieltemperatur wurde die Haltetemperatur für jede Stoffgruppe so bestimmt, dass sich eine zweckmäßige Oxidationsinduktionstemperatur ergab. Für die Untersuchungen an gealterten Werkstoffen wurde diese Haltetemperatur beibehalten. Die Temperaturen wurden somit für jeden Werkstoff individuell gewählt – ein Problem, welches allgemein den Oxidationsinduktionsmessungen eigen ist. Vergleiche sind daher nur innerhalb einer Stoffgruppe mit gleicher stationärer Haltetemperatur sinnvoll möglich.

Ein typischer Verlauf einer statischen OIT-Messung, wie sie in den gezeigten Untersuchungen durchgeführt wurde, kann am Beispiel eines ETFE-Prüflings gezeigt werden (Abbildung 5-28). Während der Aufheizung wurde der Schmelzpunkt des Werkstoffes durchlaufen, der für die Oxidationsinduktionsmessung jedoch ohne Bedeutung ist. Bei Erreichen der statischen Haltetemperatur erfolgte ein rascher Gaswechsel von Stickstoff zu

Sauerstoff zum Zeitpunkt  $t_{N_2O_2}$ , der bei manchen Werkstoffen aufgrund einer sofortigen Oberflächenoxidation durch eine Stufe im Wärmestrom in Erscheinung tritt. Die Zeitnahme endete mit dem extrapolierten Oxidationsbeginn  $t_e$  als Schnittpunkt der Tangenten aus Basislinie und oxidativer Reaktion. Die Oxidationsinduktionszeit  $t_{OIT}$  bestimmt sich aus der Zeitspanne zwischen  $t_{N_2O_2}$  und  $t_e$ .

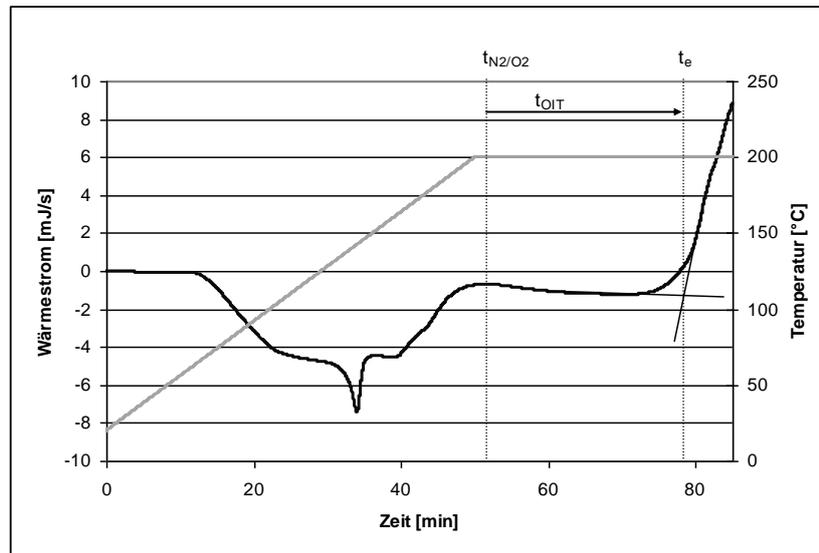


Abbildung 5-28: Prinzipieller Verlauf einer statischen OIT-Messung an ETFE neu

### 5.3.1 Vernetzte Polyolefine

Die vernetzten Polyolefine erreichten im Neuzustand eine Oxidationsinduktionszeit von 29,6 Minuten bei 280°C für PO-X A und 27,9 Minuten bei 310°C für PO-X B (Abbildung 5-29). Damit konnte die anfängliche Vermutung aufgrund der Messungen der DSC, dass PO-X B weniger oder nicht thermostabilisiert ist als PO-X A, nicht aufrecht erhalten werden, da der Werkstoff PO-X B bei höherer statischer Haltetemperatur eine nahezu identische Oxidationsinduktionszeit aufweist wie Werkstoff PO-X A.

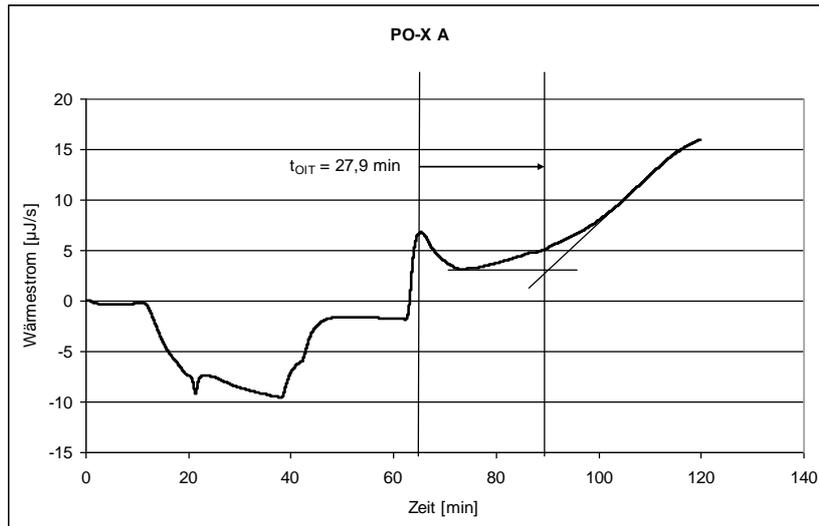


Abbildung 5-29: Statische OIT-Messung von PO-X B bei einer Haltetemperatur von 310°C

Es konnte bereits gezeigt werden, dass die beiden untersuchten Werkstoffe bei thermischer Belastung einer physikalischen und chemischen Alterung unterliegen. Bei PO-X A wurde der Verlust von Stabilisator nachgewiesen, PO-X B zeigte Kettenbrüche und Vernetzungen (vgl. Kapitel 5.1.1, S. 72). In Übereinstimmung damit zeigten die Werte der Oxidationsinduktionszeiten einen deutlichen Rückgang in Folge der Kurzzeitalterung von 6 Stunden bei 225°C (Tabelle 5-2). Obwohl in den chemischen Analysen keine Ausgasung eines Antioxidans bei PO-X B nachgewiesen wurde, konnte nicht ausgeschlossen werden, dass trotz thermischer Alterung eine thermische Stabilisierung des Werkstoffes durch Antioxidantien wirksam ist. Bei PO-X A konnte eine Verflüchtigung von phenolischen Antioxidantien bei erhöhter Temperatur nachgewiesen werden. Dies deckt sich mit dem geringeren Rückgang der Oxidationsinduktionszeiten von PO-X B im Vergleich zu PO-X A.

Die Werkstoffe, welche über 240 Stunden bei 200°C thermisch belastet wurden, zeigten deutliche Veränderungen im Aussehen und in den mechanischen Eigenschaften. In der Messung zur OIT-Zeit zeigte keiner der Prüflinge eine ausgeprägte Oxidationsreaktion innerhalb der Prüfzeit von 300 Minuten. Eine fortgeschrittene Oxidation des Polymer in Folge der thermischen Belastung kann das Ausbleiben der exothermen Reaktion in der OIT-Messung jedoch erklären. Dies deckt sich mit Erkenntnissen aus der Literatur, wonach vollständig oder teilweise oxidierte Werkstoffe in der OIT-Untersuchung keine ausgeprägte Oxidationsreaktion mehr hervorrufen (siehe Kapitel 3.2.4). Zusätzlich zur bereits nachgewiesenen Vernetzung fand demnach auch ein oxidativer Angriff auf das Polymer während der Belastung statt.

Die Prüflinge, welche in Mineralölen gealtert wurden, erreichten durchgehend eine geringere Oxidationsinduktionszeit als die unbehandelten Prüflinge. Prüfling PO-X B, welcher am intensivsten bei der Lagerung in Benzin und Diesel reagierte, zeigte teilweise längere OIT-Zeiten als Prüfling PO-X A. Ein übereinstimmender Trend mit den Befunden der elektrischen

Messungen konnte in diesem Fall nicht ausgemacht werden. Unter Umständen enthält der untersuchte Werkstoff auch ein Stabilisatorsystem, dessen Wirksamkeit mit dem gewählten Verfahren nicht erfasst werden kann (vgl. Kapitel 3.2.4).

Probenbehandlung	PO-X A $g_{stat} = 280^{\circ}C$		PO-X B $g_{stat} = 310^{\circ}C$	
	OIT Zeit [min]	Prozentual [%]	OIT Zeit [min]	Prozentual [%]
Neuer Werkstoff	29,6	100	27,9	100
240 h bei 200 °C	–	–	–	–
6 h bei 225 °C	17,4	59	23,3	84
Lagerung in Benzin	8,2	28	20,9	75
Lagerung in Diesel	21,3	72	20,7	74
Lagerung in Motoröl	17,6	59	22,5	81
Wasserlagerung	–	–	27,4	98

Tabelle 5-2: Statische OIT-Zeiten von PO-X A und PO-X B neu und nach verschiedener Belastung

### 5.3.2 Silikon-Elastomere

Bereits in den thermischen Analysen mit Differenzkalorimeter und Thermowaage konnten Übereinstimmungen der Polymerdegradation mit Veränderungen der elektrischen Eigenschaften beobachtet werden. Eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse mit der OIT-Methode sollte weiterhin ermittelt werden.

Die Oxidationsinduktionszeit eines ungealterten SIR-B Prüflings betrug trotz der hohen Haltetemperatur von 360°C rund 22 Minuten (Abbildung 5-30). Der Vergleichsprüfling vom Typ SIR A erreichte bei einer niedrigeren stationären Haltetemperatur von 340°C nur eine OIT-Zeit von 5 Minuten (Tabelle 5-4). Dies muss jedoch aufgrund der unterschiedlichen Auswirkungen verschiedener Stabilisatorsysteme in der OIT-Messung kein Hinweis auf eine geringere Langzeitbeständigkeit von SIR A im Vergleich zu SIR B sein.

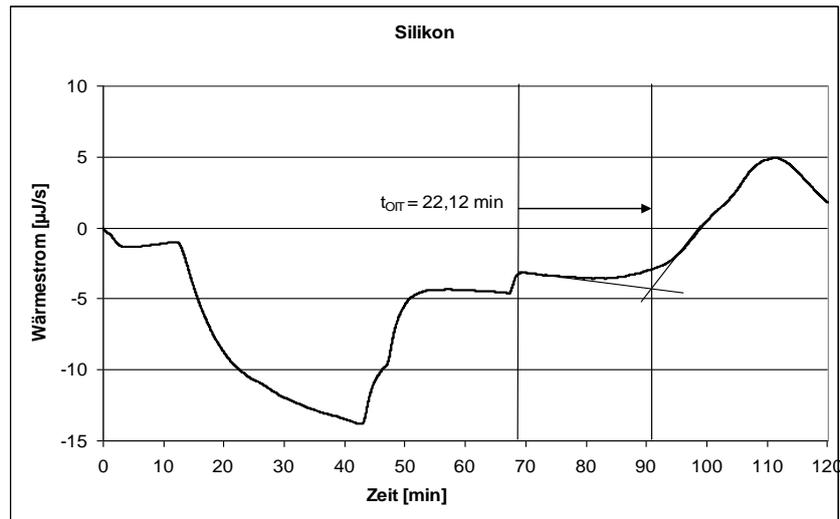


Abbildung 5-30: Statische OIT-Messung bei einer Haltetemperatur von 360°C von neuem SIR B Isolierwerkstoff

Die beiden näher betrachteten Silikone SIR A und SIR B zeigten nach der thermischen Belastung deutlich unterschiedliche elektrische Eigenschaften (vgl. Kapitel 4.1, S. 57ff). SIR B veränderte den Durchgangswiderstand und die Permittivität deutlich, während bei SIR A die Werte annähernd unverändert blieben.

Analog zum Verhalten der elektrischen Parameter reduzierte sich die Oxidationsinduktionszeit von SIR B in Folge der beiden thermischen Belastungen auf einen Bruchteil der Ausgangswerte (Tabelle 5-3). Die Oxidation setzte nach Kurzzeitalterung von 240 Stunden bereits nach 8,6 Minuten ein (Abbildung 5-31).

Der Prüfling SIR A zeigte keinen Rückgang der OIT-Zeiten, die Werte stiegen sogar geringfügig über das ursprüngliche Niveau hinaus an, was jedoch ebenfalls ein Indiz für thermische Schädigung, beispielsweise in Form von Vernetzungen, darstellen kann.

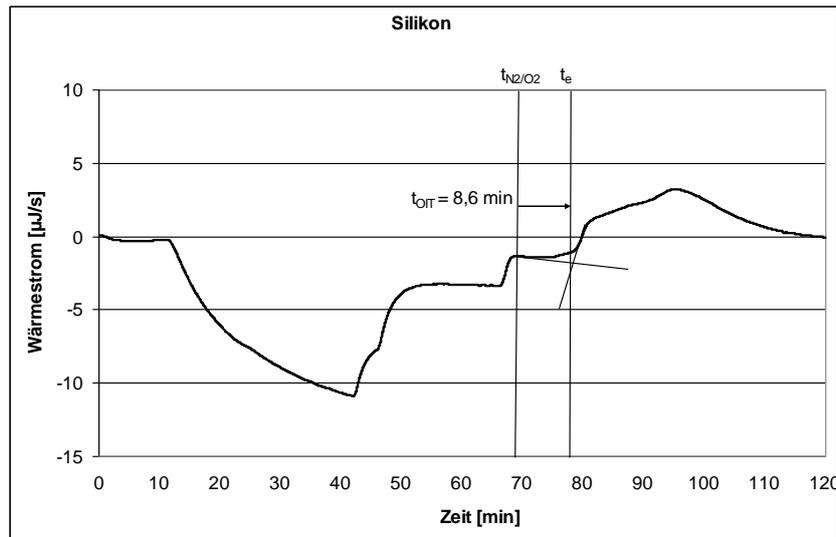


Abbildung 5-31: Statische OIT-Messung bei einer Haltetemperatur von 360°C von SIR B nach 240 Stunden Lagerung bei 200°C

Probenbehandlung	SIR A $\vartheta_{stat} = 340^{\circ}\text{C}$		SIR B $\vartheta_{stat} = 360^{\circ}\text{C}$	
	OIT-Zeit [min]	Prozentual [%]	OIT-Zeit [min]	Prozentual [%]
Neuer Werkstoff	5,1	100	22,12	100
240 h bei 200 °C	6	118	8,6	39
6 h bei 225 °C	7,4	145	16,7	75
Lagerung in Benzin	0	0	3,48	16
Lagerung in Diesel	0	0	14,4	65
Lagerung in Motoröl	0	0	0	0
Benzinlagerung mit Rücktrocknung	2,2	43	1,4	6
Diesellagerung mit Rücktrocknung	2	39	5,5	25
Motoröllagerung mit Rücktrocknung	2,1	41	0	0

Tabelle 5-3: Statische OIT-Zeiten für SIR A und SIR B neu und nach verschiedener Belastung

In Folge der Medienlagerung veränderten sich die Oxidationsinduktionszeiten bei beiden Werkstoffen deutlich. Hier zeigte SIR A in den Messungen elektrischer Eigenschaften die größeren Veränderungen durch die Medienlagerung (vgl. Kapitel 4.2, S. 64ff). Die OIT-Zeit des Werkstoffes SIR A konnte nach Kontakt mit einem der Fluide Benzin, Diesel oder Motoröl nicht mehr sinnvoll bestimmt werden. Mit dem Wechsel des Spülgases von

Stickstoff auf Sauerstoff erfolgte eine sofortige exotherme Zersetzung der Probe. Zwar konnte ein Einfluss von Resten der Mineralöle, welche im Prüfling aufgenommen waren, nicht ausgeschlossen werden, dies traf jedoch in gleichem Maße auf alle anderen untersuchten Werkstoffe zu und ist daher unwahrscheinlich. Nach Rücktrocknung im Wärmeschrank bei 70°C für 240 Stunden konnte wieder eine Oxidationsinduktionszeit bestimmt werden, die jedoch weniger als die Hälfte des Ausgangswertes des ungealterten Werkstoffes betrug.

Am Prüfling SIR B wurden ebenfalls deutlich reduzierte OIT-Zeiten nach der Medienlagerung gemessen. Im Gegensatz zu SIR A konnte hier die Messung auch im Anschluss an die chemische Belastung bei Benzin- und Diesellagerung erfolgreich durchgeführt werden. Somit zeigte sich auch hier eine Übereinstimmung der relativen OIT-Zeiten der beiden Prüflingsgruppen mit dem elektrischen Verhalten der Werkstoffe nach der Belastung. Überraschenderweise verringerte sich die OIT-Zeit bei SIR B in Folge der Rücktrocknung noch einmal deutlich, obwohl ein Einfluss von verbliebenen Mineralölen im Werkstoff mit Ausnahme von Motoröl ausgeschlossen werden konnte. Mutmaßlich sind die Benzin- und Dieserverbindungen in der Lage, die Antioxidantien dieses Werkstoffes zu binden und bei der Ausdunstung dem Werkstoff zu entziehen.

### 5.3.3 Fluorpolymere

Die Fluorpolymere zeigten sich in allen durchgeführten Untersuchungen am wenigsten empfindlich gegenüber der thermischen und chemischen Belastung. Dennoch konnte auch hier, übereinstimmend mit der Verschlechterung der elektrischen Parameter in Folge der Belastung, eine Veränderung der Oxidationsinduktionszeiten beobachtet werden.

Am ungealterten Werkstoff ETFE A wurde die OIT-Zeit bei einer stationären Haltetemperatur von 310°C mit 12,6 Minuten gemessen (Abbildung 5-32). Erneut ist ein Schluss von der geringen Oxidationsinduktionszeit bei eher niedriger Temperatur auf eine geringe Thermobeständigkeit im Vergleich mit den übrigen Werkstoffgruppen nicht zulässig.

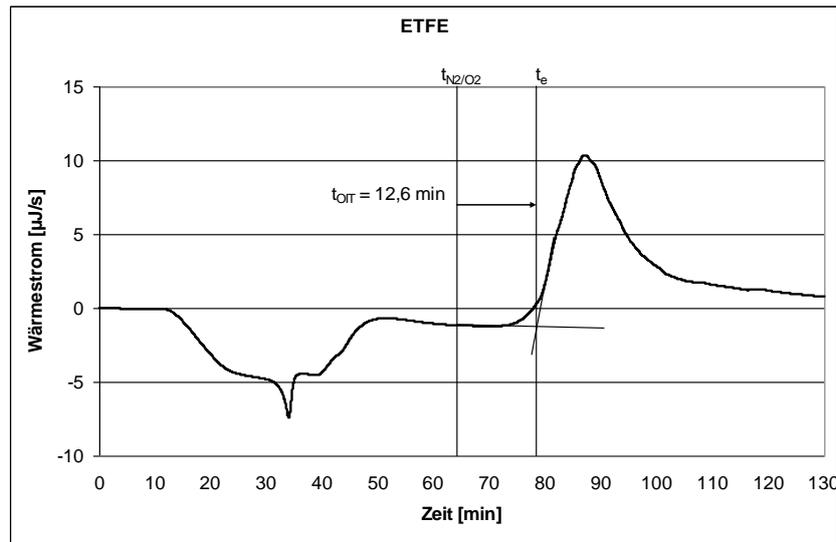


Abbildung 5-32: Statische OIT-Messung bei einer Haltetemperatur von 310°C von neuem ETFE Isolierwerkstoff

Der Wert der Oxidationsinduktionszeit verringerte sich in Folge der thermischen als auch der chemischen Belastung (Abbildung 5-33 und Tabelle 5-4). Die Ergebnisse bei Kurzzeitalterung und thermischer Überlast betragen für beide Belastungsversuche nahezu identisch noch rund 50% des Ausgangswertes der Oxidationsinduktionszeit. In einem ähnlichen Verhältnis bewegten sich die Oxidationsinduktionszeiten der Werkstoffe nach Medienlagerung. Ähnlich wie bei Silikon war eine OIT-Messung nach Lagerung in Motoröl nicht möglich. Die Induktionszeiten verbesserten sich wieder nach Rücktrocknung der Prüflinge, was auf einen teilweisen Einfluss von Medienrückständen in den ersten Messungen und eine nicht permanente Schädigung der Werkstoffe schließen ließ.

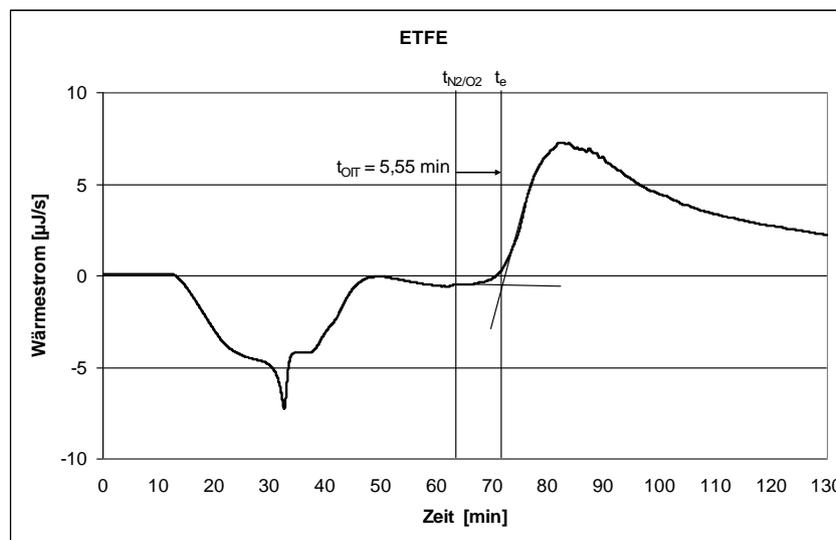


Abbildung 5-33: Statische OIT-Messung bei einer Haltetemperatur von 310°C von ETFE nach 20 Stunden Benzinlagerung bei Raumtemperatur

<b>Probenbehandlung</b>	<b>OIT Zeit [min]</b>	<b>Prozentual [%]</b>
Neues Material	12,6	100
240 h bei 200 °C	6,85	54
6 h bei 225 °C	6,61	52
Lagerung in Benzin	8,45	67
Lagerung in Diesel	5,55	44
Lagerung in Motoröl	0	0
Benzinlagerung mit Rücktrocknung	10,4	83
Diesellagerung mit Rücktrocknung	9,6	76
Motoröllagerung mit Rücktrocknung	46,6	–
Wasserlagerung	8,18	65

Tabelle 5-4: Statische OIT-Zeiten von ETFE neu und nach Medienlagerung bei einer Haltetemperatur von 310°C

---

## Kapitel 6: Zusammenfassung

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse ist eine Bewertung der Eignung der Isolierwerkstoffe für das Hochvolt-Bordnetz eines Fahrzeugs möglich. Alle untersuchten Werkstoffe zeigten in Folge der verschiedenen Belastungen Veränderungen der elektrischen und mechanischen Eigenschaften. Entscheidend für eine Bewertung ist jedoch die Ursache der Veränderung, das heißt, der der Alterung zu Grunde liegende Mechanismus. So ist eine Abweichung eines elektrischen Parameters aufgrund von Kristallisationsvorgängen im Werkstoff vollständig anders zu bewerten als eine durch thermisch-oxidativen Abbau hervorgerufene Veränderung. Diese Unterscheidung ist allein durch die Betrachtung von Werkstoffparametern nicht möglich, erst der Einsatz der Methoden der thermischen und chemischen Analyse in dieser Arbeit erlaubt eine sinnvolle Klassifizierung.

Die vernetzten Polyolefine zeigten in Folge der thermischen Belastung deutliche Schädigungen. Thermisch induzierte Kettenbrüche mit Abspaltungen sowie Stabilisatorabbau konnten an Proben nach thermischer Belastung (240h 200°C, 6h 225°C) nachgewiesen werden. Der Bezeichnung nach gleiche Werkstoffe von unterschiedlichen Herstellern zeigten nicht immer übereinstimmende Alterungsmechanismen. Das weniger thermisch stabilisierte PO-X B zeigte nach Ofenalterung in der differenzkalorimetrischen Untersuchung thermisch induzierte Vernetzungen, die an PO-X A nicht nachgewiesen werden konnten. Beide untersuchten Polyolefine zeigten Veränderungen der elektrischen Eigenschaften in Folge der Lagerung in Kraftstoffen. Eine Auswaschung von Stabilisatoren konnte anhand des starken Rückgangs in der Oxidationsinduktionszeit nachgewiesen werden.

Prinzipiell ist der Werkstoff geeignet, um Leitungsisolierungen in thermisch weniger belasteten Bereichen eines Fahrzeuges zu bilden. Im direkten Vergleich mit den anderen Werkstoffen zeigten die vernetzten Polyolefine jedoch die stärksten Veränderungen in Folge

der Belastung. Wesentlicher Vorteil des Werkstoffes und damit die Rechtfertigung eines Einsatzes sind die niedrigen Materialkosten.

Die betrachteten Silikon-Elastomere zeigten nach thermischer Belastung nur geringe Veränderungen der elektrischen Eigenschaften. Die Ausgasung von niedermolekularen Stoffen bei erhöhter Temperatur konnte nachgewiesen werden. In Folge der Lagerung in Kraftstoffen zeigten die Silikon-Elastomere eine deutliche Quellung, weit über dem nach [ISO 6722] zulässigen Grenzwert von 15%, mit einhergehender Veränderung der dielektrischen Eigenschaften der Werkstoffe. Mittels thermischer Analyse und Infrarot-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass chemische Reaktionen zwischen dem Polymer und den Fluiden stattfinden, welche für die irreversible Werkstoffschädigung verantwortlich sind.

Silikon-Elastomere sind aktuell der Werkstoff der Wahl zur Isolierung von thermisch hoch belasteten Leitungen im Kraftfahrzeug, trotz der Problematik der Unverträglichkeit mit Kraftstoffen. Auch weitere Aspekte wie die mechanische Anfälligkeit und der relativ hohe Preis des Werkstoffes sprechen gegen eine langfristige Festlegung auf Silikon-Elastomere als Isolierwerkstoff für Hochvolt-Bordnetze in Fahrzeugen.

Die Fluorpolymere zeigten nur in Ausnahmefällen Veränderungen der elektrischen Eigenschaften. Ein Rückgang im spezifischen Durchgangswiderstand konnte mittels Betrachtung der Schmelzenthalpie in einer differenzkalorimetrischen Untersuchung auf eine Veränderung im Kristallisationsgrad zurückgeführt werden. Dieser reversible Alterungsvorgang ist vergleichsweise unkritisch und schränkt die Einsatzfähigkeit des Werkstoffes kaum ein. In Folge der Lagerung in Mineralölen konnte keine Veränderung von elektrischen Eigenschaften festgestellt werden. Mittels der Untersuchung der Oxidationsinduktionszeit konnte jedoch eine Auswaschung eines benzinlöslichen Stabilisators nachgewiesen werden, mit entsprechenden Folgen für die thermische Langzeitbeständigkeit des Werkstoffes.

Die Fluorpolymere zeigten sich unter den gegebenen Belastungen deutlich weniger anfällig als die Vergleichswerkstoffe. Aus technischer Sicht ist der Einsatz dieser Werkstoffe zur Leitungsisolierung unbedingt sinnvoll. Die hohen Materialkosten sprechen derzeit noch gegen einen flächendeckenden Einsatz der Werkstoffe im Automobil. Dennoch wurden in jüngster Vergangenheit von immer mehr Herstellern Bordnetze mit ETFE- und PTFE-isolierten Leitungen vorgestellt. Mit zunehmender Verbreitung dürften die Materialkosten sinken, so dass langfristig dem Einsatz von Fluorpolymeren sowohl aus technischer als auch aus wirtschaftlicher Sicht nichts entgegen spricht.

---

## FORMELZEICHEN

Zeichen	Beschreibung	Einheit
$\bar{m}_w$	mittlere molare Masse	g/mol
$\vartheta$	Temperatur	°C
$f_i$	Volumenanteil des Stoffe $i$ im Stoffgemisch	
$A$	Stoffkonstante	
$B$	Stoffkonstante	
$C$	(in Reaktionsgleichungen) Kohlenstoffatom	
$c$	Stoffkonzentration	mol/m <sup>3</sup>
$D$	Diffusionskoeffizient	m <sup>2</sup> /s
$D$	elektrische Flussdichte	C/m <sup>2</sup>
$d, D, l$	Leitungsabmessungen	cm
$D_R$	Reaktionsrate	
$E$	elektrische Feldstärke	V/m
$E_x$	Energie	J
$e$	Euler'sche Zahl	
ETFE	Ethylentetrafluorethylen	
F	(in Reaktionsgleichungen) Fluoratom	
FEP	Perfluorethylenpropylen-Copolymer	
$G(\vartheta)$	Reaktionsrate	
$H$	(in Reaktionsgleichungen) Wasserstoffatom	
$I$	Strom	A
$J$	Teilchenstromdichte	mol/(m <sup>2</sup> ·s)
$k$	Boltzmannkonstante	J/K

O	(in Reaktionsgleichungen) Sauerstoffatom	
PE	Polyethylen	
PO	Polyolefine	
PO-X	vernetzte Polyolefine	
PP	Polypropylen	
PTFE	Polytetrafluorethylen	
$R$	(in Reaktionsgleichungen) Restmolekül oder Restatom	
$R$	allgemeine Gaskonstante	J/(mol·K)
$R\bullet$	(in Reaktionsgleichungen) Radikalmolekül oder -atom	
Si	(in Reaktionsgleichungen) Siliziumatom	
SIR	Silikon-Elastomer	
$T$	absolute Temperatur	K
$t$	Zeit	s
$\tan \delta$	dielektrischer Verlustfaktor	
$U$	elektrische Spannung	V
$V$	Volumen	l
$\beta$	Variationsparameter	
$\Delta G$	Saldo einer Energiebilanz	kJ/mol
$\Delta H$	molare Reaktionsenthalpie	kJ/mol
$\delta_i$	Löslichkeitsparameter des Stoffes $i$	$1/\sqrt{\text{MPa}}$
$\Delta S$	molare Reaktionsentropie	J/(mol·K)
$\varepsilon_r$	relative dielektrische Permittivität	
$\Theta$	Konzentrationsfaktor	m <sup>3</sup> /mol
$v$	Variationsparameter	
$\rho$	spezifischer Durchgangswiderstand	$\Omega\text{cm}$

---

## LITERATURVERZEICHNIS

- [ACH-59] Achhammer, B. G.; Tyron, M.; Kline, G. M.:  
*Beziehungen zwischen chemischer Struktur und Beständigkeit Polymer, Kunststoffe*, 49 (1959) 11, S. 600 – 608
- [ANA-92a] Anandakumara, K.; Stonkus, D.:  
*Assessment of oxidative thermal degradation of crosslinked polyethylene and ethylene propylene rubber cable insulation*, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 32, 1992, Nr. 18, S. 1386-1393
- [ANA-92b] Anandakumaran, K.; Stonkus, D.:  
*Aging assessment of nuclear generating station cables*, 2<sup>nd</sup> Int. Conf. on CANDU Maintenance, Toronto, November 1992
- [BAR-00] Barton, A.:  
*Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2000
- [BAR-01] Bartoníček, B.; Hnát, V.; Plaček, V.:  
*Ageing Monitoring of Plastics used in Nuclear Power Plants by DSC*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 64, 2001, S. 571 – 576
- [BEC-96] Becker, G.; Braun, D.:  
*Kunststoff Handbuch 1, Die Kunststoffe – Chemie, Physik, Technologie*, Carl Hanser Verlag, München, 1996
- [BEC-98] Becker, G.; Braun, D.:  
*Kunststoff Handbuch 3-4, Polyamide*, Carl Hanser Verlag, München, 1998
- [BEL-90] Bell, R.; Doyle, T.; Reynolds, A.:  
*Correlation of oxidative induction time with thermal and radiation aging of EPR and XLPE cable insulation*, Conference Record of the IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Toronto, Canada, June 3-6, 1990

- [BER-00] Berlich, R.; Ehrenstein, G. W.; Pongratz, S.; Schmachtenberg, E.:  
*Thermische Einsatzgrenzen von Kunststoffen in der Verarbeitung und Anwendung, Kapitel Alterung von Polycarbonat unter Medieneinfluss*, Springer VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, 2000
- [BIR-74] Birchak, J. R.; Gardner, L. G.; Hipp, J. W.; Victor, J. M.:  
*High dielectric constant microwave probes for sensing oil moisture*, Proceedings of the IEEE, 1974, 62, S. 93 – 98
- [BOE-73] Boeing, H. V.:  
*Structure and Properties of Polymers*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973
- [BRA-89] Brandrup, J.; Immergut, E.:  
*Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, 1989
- [BRO-02] Brown, R.; Greenwood, J.:  
*Practical Guide to the Assessment of the Useful Life of Plastics*, Rapra Technology Limited, Shawbury, 2002
- [BRO-04a] Brocka, Z.; Ehrenstein, G.:  
*Application of irradiation cross-linking for the improvement of the short-time thermo-mechanical properties of 3D-MID*, SPE Antec Proceedings, 2004, S. 657 – 1661
- [BRO-04b] Brocka, Z.; Ehrenstein, G.:  
*Strahlenvernetztes PA 6 für Schaltungsträger*, Kunststoffe 94 (2004) 11, S. 88 – 94
- [BRO-04c] Brocka, Z.; Ehrenstein, G.:  
*Radiation cross-linking of engineering thermoplastics for MID-applications*, International Congress Molded Interconnect Devices, 2004, S. 135 – 146
- [BRO-06] Brocka, Z.; Ehrenstein, G.; Schmachtenberg, E.:  
*Strahlenvernetzung von technischen Thermoplasten in der Elektronik*, in: *Strahlenvernetzte Kunststoffe*; Ehrenstein, G. Springer VDI Verlag, Düsseldorf, 2006
- [BRO-99] Brown, R.:  
*Handbook of Polymer Testing, Kapitel Environmental Resistance*, Marcel Dekker, Inc., 1999
- [BRU-35] Bruggeman, D. A. G.:  
*Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen, I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen*, Annalen der Physik 5, 24, 1935, S. 636 – 679
- [BUC-44] Buchmann, W.; J. F. Lehmanns.:  
*Eigenschaften von Polyvinylchlorid-Kunststoff*, Lehmann Verlag, München, 1944
- [BUE-55] Bueche, A.:  
*Interaction of Polydimethylsiloxanes with Swelling Agents*, Journal of Polymer Science, Vol. 15, 1955, S. 97 – 103

- [BUL-88] Bulinski, A.; Bamji S.; Densley, R.:  
*Factors Affecting Oxidative Induction Time Measurements of XLPE High Voltage Cable Insulation*, Proceedings of the 17th NATAS Conference, Lake Buena Vista, FL, 1988
- [CAM-03] Campus, A.; Herman, A.; Nilsson, U.; Notingher, P.; Platbrood, G.; Setnescu, R.; Stevens, G.:  
*Using DSC, chemiluminescence and FTIR to determine the oxidative stability of aged XLPE cable*, Proceedings of the 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, June 1-5 2003, Nagoya
- [CAR-58] Carlson, D.; Wiles, D.:  
*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 4, Degradation*, Wiley-Interscience, New York, 1958
- [CEL-93] Celina, M.; George, G. A.:  
*Physical spreading and heterogeneity in the thermal oxidation of polypropylene*, Polymer Degradation and Stability, 42 (1993), S. 335 – 344
- [CEL-95] Celina, M.; George, G. A. et al.:  
*Chemiluminescence imaging of the oxidation of polypropylene*, Polymer Degradation and Stability, 47 (1995), S. 311 – 317
- [CHA-97a] Chan, J. H.; Balke, S. T.:  
*The thermal degradation kinetics of PP, Part 1*, Polymer Degradation and Stability, 57 (1997), S. 113 – 125
- [CHA-97b] Chan, J. H.; Balke, S. T.:  
*The thermal degradation kinetics of PP, Part 2*, Polymer Degradation and Stability, 57 (1997), S. 127 – 134
- [CHA-97c] Chan, J. H.; Balke, S. T.:  
*The thermal degradation kinetics of PP, Part 3*, Polymer Degradation and Stability, 57 (1997), S. 135 – 149
- [DAY-94] Day, M.; Cooney, J. D. et al.:  
*The Use of Thermal Analysis to Study Thermal Processing Effects on PP*, Journal of Thermal Analysis, 41 (1994), S. 225 – 237
- [DIS-92] Dissado, L.; Fothergill, J.:  
*Electrical Degradation and Breakdown in Polymers*, Peter Peregrinus Ltd, London, UK, 1992
- [DOL-67] Doležel, B., Pujmanová, M.; Adamírová, L.; Vymazal, Z.:  
Plaste und Kautschuk 14, 1967, S. 669
- [DOL-68] Doležel, B.:  
*Mikroskopische Bestimmung der Diffusion von Salpetersäure in Polyvinylchlorid*, Chemie Ingenieur Technik 40, 1968, S. 846
- [DOL-78] Dolezel, B.:  
*Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi*, Carl Hanser Verlag, München, 1978

- [EHR-03] Ehrenstein, G. W.; Riedel, G.; Trawiel, P.:  
*Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*, Carl Hanser Verlag, München, 2003
- [EHR-07] Ehrenstein, G.; Pongratz, S.:  
*Beständigkeit von Kunststoffen*, Hanser, München, 2007
- [EHR-99] Ehrenstein, G.:  
*Polymer-Werkstoffe*, Hanser Verlag, München, 1999
- [ELL-74] Elliott, R. J.; Krumhansl, J. A.; Leath, P. L.:  
*The theory and properties of randomly disordered crystals and related physical systems*, Reviews of Modern Physics 46, 1974, S. 465 – 543
- [FOR-18] Formánek, J.:  
*Benzin, Benzinersatzstoffe und Mineralschmiermittel*, Springer Verlag, Berlin, 1918
- [FOS-97] Foster, G. N.; Wasserman, S. H.; Yacka, D. J.:  
*Oxidation Behavior and Stabilization of Metallocene and other Polyolefins*, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 252 (1997) 11 - 32 (4510)
- [GED-94] Gedde, U. W.; Viebke, J. et al.:  
*Long Term Properties of Degradation of Hot Water Polyolefin Pipes*, Polymer Engineering and Science, 34 (1994) 24, S. 1773 – 1787
- [GIJ-93] Gijssman, P.; Hennekens, J.; Vincent, J.:  
*The mechanism of the low-temperature oxidation of polypropylene*, Polymer Degradation and Stability, 42 (1993), S. 95 – 105
- [GLA-63] Gladstone, J. H.; Dale, T. P.:  
*Researches on the refraction, dispersion and sensitiveness of liquids*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1863, 153, S. 317 – 343
- [GRI-03] GRI Test-Method GM 13  
*Test Properties, Testing Frequency and Recommended Warrant for High Density Polyethylene (HDPE) Smooth and Textured Geomembranes*  
Geosynthetic Research Institute, 2003
- [HAM-95] Hamza, A.; El-Tonsy, M.; Fouda, I.; El-Said, A.:  
*Colorimetric Evaluation of Thermooxidative Degradation of Nylon 6 Fibers*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 57, 1995, S. 265-270
- [HAT-98] Hatakeyama, T.; Zhenhai, L.:  
*Handbook of Thermal Analysis*, John Wiley & Sons, 1998
- [HAU-84] Hauschild, W.; Mosch, W.:  
*Statistik für Elektrotechniker*, VEB Verlag Technik, Berlin, 1984
- [HAY-03] Hayashida, K.; Tsuge, S.; Ohtani, H.:  
*Flame retardant mechanism of polydimethylsiloxane material containing platinum compound studied by analytical pyrolysis techniques and alkaline hydrolysis gas chromatography*, Polymer Journal, Vol. 44, 2003, S. 5611 – 5616

- [HEG-90] Heger, A.:  
*Technologie der Strahlenchemie von Polymeren*, Hanser Verlag, München, 1990
- [HEI-06] Heinz, S.:  
*Anwendungsbeispiele strahlenvernetzter Kunststoffe im Motorraum in: Strahlenvernetzte Kunststoffe; Ehrenstein, G.*, Springer VDI Verlag, Düsseldorf, 2006
- [HEI-66] Heinze, D.:  
*Das Verhalten von Hochpolymeren gegenüber energiereicher Strahlung*, Zeitschrift für Polymere, Vol. 210, 1966, S. 45 – 54
- [HEP-02] Hepperle, J.:  
*Schädigungsmechanismen bei Polymeren, Polymeraufbereitung – technischer Fortschritt zur Steigerung von Leistung und Produktqualität*, VDI Verlag, Düsseldorf, 2002
- [HIL-50] Hildebrand, J.; Scott, H.:  
*The Solubility of Nonelectrolytes*, Reinhold Verlag, New York, 1950
- [HOF-95] Hofmann, J.:  
*Elektrische TE-Ableitstrommessungen mit Impulsspannung an polymeren Isolierstoffoberflächen mit Tropfenbelägen zur Diagnose des Oberflächenzustandes*, Dissertation HTWS Zittau, 1995
- [HOW-69] Howard Thomas, T.; Kendrick, T.:  
*Thermal Analysis of Polydimethylsiloxanes. I: Thermal Degradation in Controlled Atmospheres*, Journal of Polymer Science, Vol. 7, 1969, Nr. 2, S. 537 – 549
- [HÜL-91] Hüls AG  
*Handbuch der chemischen Beständigkeit*, 1991
- [HUM-85] Hummel, D.; Düssel, H.; Czybulka, G.; Wenzel, N.; Holl, G.:  
*Analytical pyrolysis of copolymers*, Spectrochimica Acta, Vol. 41A, 1985, Nr. 1/2, S. 279 - 290,
- [HUN-46] Hunter, M.; Hyde, J.; Warrick, E.; Fletcher H.:  
*Organo-Silicon Polymers: The Cyclic Dimethyl Siloxanes*, Journal of the American Chemical Society, Vol. 68, 1946, S. 667
- [JAC-75] Jackson, J.:  
*Classical electrodynamics*, John Wiley & Sons, New York, 1975
- [KÄM-82] Kämpf, G.; Papenroth, W.:  
*Einflussparameter bei der Kurzbewitterung pigmentierter Kunststoffe und Lacke*, Kunststoffe, 72 (1982) 7, S. 424 – 429
- [KOH-95] Kohan, M. I.:  
*Nylon Plastics Handbook*, Carl Hanser Verlag, München, 1995
- [KRA-98] Kramer, E.; Schmitter, A.; Ehrenstein, G. W.; Pongratz, S.:  
*Thermische Einsatzgrenzen von Technischen Kunststoffbauteilen Kapitel Stabilisierung von Kunststoffen*, Springer VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, 1998

- [KRE-90] van Krevelen, D.  
*Properties of Polymers*, Elsevier Verlag, Amsterdam, 1990
- [KRE-99] Krebs, C.; Avondet, M.; Leu, K.: *Langzeitverhalten von Thermoplasten: Alterungsverhalten und Chemikalienbeständigkeit*, Hanser, Wien, 1999
- [LEU-56] Leuchs, O.:  
*Zur Weichmachung von Polyvinylchlorid*, Z. Kunststoffe 46 (1956) 12, S. 547
- [LEW-58] Lewis, C.:  
*The Pyrolysis of Dimethylpolysiloxanes I*, Journal of Polymer Science, Vol. 13, 1958, S. 153 – 159
- [LEW-59] Lewis, C.:  
*The Pyrolysis of Dimethylpolysiloxanes II*, Journal of Polymer Science, Vol. 37, 1959, S. 425 – 429
- [LIC-26] Lichtenecker, K.:  
*Die Dielektrizitätskonstante natürlicher und künstlicher Mischkörper*, Physikalische Zeitschrift, 1926, 27, S. 115 – 158
- [LIC-31] Lichtenecker, K.; Rother, K.:  
*Die Herleitung der logarithmischen Mischungsgesetzes aus allgemeinen Prinzipien der stationären Strömung*, Physikalische Zeitschrift, 1931, 32, S. 255 – 260
- [LIL-09] Li, L.; Bowler, N.; Yoon, S.; Kessler, M.:  
*Dielectric Properties of ETFE Wiring Insulation as a Function of Thermal Exposure*, IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), Virginia Beach, USA, 2009
- [LOO-65] Looyenga, H.:  
*Dielectric constants of mixtures*, Physica, 1965, 31, S. 401 – 406
- [MAR-42] Marder, M.:  
*Motorkraftstoffe*, Springer Verlag, Berlin, 1942
- [MAS-92] Mason, L.; Doyle, T.; Reynolds, A.:  
*Effect of antioxidant concentration and radiation dose on oxidation induction time*, Conference Record of the 1992 IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Baltimore, MD USA, June 7-10, 1992
- [MAS-96] Mason, L.; Reynolds, A.:  
*Reduction of oxidation induction time testing to practice as a life assessment technique for cable insulation*, Electric Power Research Institute Journal, TR-106320, 1996, S. 3427
- [MAS-97] Mason L.; Reynolds, A.:  
*Standardization of Oxidation Induction Time Testing Used in Life Assessment of Polymeric Electric Cables*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 66, 1997, Nr. 9, S. 1691 – 1702
- [MAX-04] Maxwell-Garnett, J.:  
*Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous media*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Vol. 203, 1904

- [MEC-00] Mecheri, Y.; Boukezzi, L.; Boubakeur, A.; Lallouani, M.:  
*Dielectric and Mechanical Behaviour of Cross-linked Polyethylene under Thermal Aging*, IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), Victoria, Canada, 2000
- [MEN-02] Menges, G.; Haberstroh, E.; Michaeli, W.; Schmachtenberg, E.:  
*Werkstoffkunde Kunststoffe*, Hanser Verlag, München, 2002
- [MIL-97] Milne, K.:  
*PA 6 oder 66: Der kleine Unterschied im Motorraum*, Kunststoffberater, 42 (1997) 3, S. 21 – 23
- [MON-91] Montanari, G.; Motori, A.:  
*Thermal endurance evaluation of XLPE insulated cables*, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 24, 1991, S. 1172 – 1181
- [MON-92] Montanari, G.; Motori, A.:  
*Oxidative stability and compensation effect in laboratory-aged XLPE cable insulation*, Conference Record of the 1992 IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Baltimore, MD USA, June 7-10, 1992
- [NYU-94] Nyugen, T. Q.:  
*Kinetics of mechanochemical degradation by gel permeation chromatography*, Polymer Degradation and Stability, 46 (1994), S. 99 – 111
- [PAL-81] Paloniemi, P.:  
*Theory of Equalization of Thermal Ageing Processes of Electrical Insulating Materials in Thermal Endurance Tests*, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol 16, 1981, Nr. 1, S. 1 – 6
- [PAO-01] Paolini, Y.; Ronca, G.; Feijoo, J. L.; Da Silva, E.; Ramírez, J.; Müller, A.:  
*Application of the SSA Calorimetric Technique to Characterise an XLPE Insulator Aged under Multiple Stresses*, Macromolecular Chemistry and Physics, 202 (2001) 9, S. 1539 – 1547
- [PAT-46] Patnode W.; Wilcock, D.:  
*Methylpolysiloxanes*, Journal of the American Chemical Society, Vol. 68, 1946, S. 358
- [PAU-96] Pauquet, J.-R.:  
*Antioxidantien*, Kunststoffe, 86 (1996) 7, S. 940 – 946
- [RIE-06] Rieselmann, F.:  
*Vernetzung von Kunststoffen – Warum?*, in: *Strahlenvernetzte Kunststoffe; Ehrenstein, G.*, Springer VDI Verlag, Düsseldorf, 2006
- [RÖM-09] Römpp, H.; Falbe, J.; Regitz, M.:  
*Römpp Chemie Lexikon*, Thieme Verlag, Stuttgart, aktuelle Internet-Ausgabe, 2009
- [ROS-82] Rose, J.; Mayo, F.:  
*Oxidation of Stabilized Polypropylenes*, Macromolecules Vol. 15, 1982, S. 948-954
- [RYS-91] Rysavy, D.; Tkadleckova, H.:  
*Lebensdauer von Polypropylenherzeugnissen in heißem Wasser und Waschlauge*, Plaste und Kautschuk, 38 (1991) 11, S. 386 – 391

- [SAC-71] Sachs, L.:  
*Statistische Auswertungsmethoden*, Springer Verlag, Berlin, 1971
- [SAE-07] Baur, E.; Brinkmann, S.; Osswald, T.; Schmachtenberg, E.:  
*Saechtling Kunststoff Taschenbuch*, Hanser Verlag, München, 2007
- [SCH-00] Scheirs, J.:  
*Compositional and Failure Analysis of Polymers*, John Wiley & Sons Verlag, Chinchester, England, 2000
- [SCH-81] Schnabel, W.:  
*Polymer Degradation, Principles and Practical Applications*, Hanser International Verlag, 1981
- [SCH-83] Schwarzenbach, K.; Gächter, R.; Müller, H.:  
*Kunststoff-Additive, Kapitel Antioxidantien*, Carl Hanser Verlag, München, 1983
- [SCO-46] Scott, D.:  
*Thermal Rearrangement of Branched Chain Methylpolysiloxanes*, Journal of the American Chemical Society, Vol. 68, 1946, S. 356
- [SIH-08] Sihvola, A.:  
*Electromagnetic Mixing Formulas and Applications*, The Institution of Engineering and Technology, London, 2008
- [SIH-88] Sihvola, A.:  
*Self-consistency aspects of dielectric mixing theories*, IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, 1988, 26, S. 420 - 429
- [SOL-00] Soll, C.:  
*Polymerisation von Hexadimethylsiloxan zur Abscheidung von quarzähnlichen Schichten bei gepulster Leistungszufuhr*, Dissertation, Bergische Universität, Wuppertal, 2000
- [STI-84] Stietzel, U.:  
*Untersuchungen zum Einfluss von Feuchtigkeit auf die elektrischen Eigenschaften organischer Isolierwerkstoffe für Freiluft-Hochspannungs-Anwendungen*, Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig, 1984
- [THO-98] Thomas, R.:  
*The Oxidative Induction Time Tests*, Geotechnical Fabrics Report, 1998
- [TIM-07] Timpe, D.:  
*Silicone Rubber Flame Resistance*, Hose Manufacturers Conference, June 11 – 12, 2007, Cleveland, Ohio
- [TSA-85] Tsang, L.; Kong, J.; Shin, R.:  
*Theory of microwave remote sensing*, John Wiley & Sons, New York, 1985
- [VIE-94] Viebke, J.; Elble, E. et al.:  
*Degradation of Unstabilized Medium-density Polyethylene Pipes in Hot Water Applications*, Polymer Engineering and Science, 34 (1994) 17, S. 1354 – 1361

- [VON-03] Vondráček, P.; Gent, A.:  
*Slow Decomposition of Silicone Rubber*, Journal of Applied Polymer Science, Volume 27 2003 (11), S. 4517 – 4522
- [WAC-96] Wachtendorf, V.:  
*Untersuchung thermooxidativer Veränderungen an Polymeren durch Chemilumineszenz*, Dissertation, Technischen Universität Clausthal, 1996
- [WEA-68] Weast, R.; Selby, S.:  
*Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Co., Cleveland, 1968
- [WEI-00] Weiß, M.; Knöchel, R.:  
*A Novel Method of Determining the Permittivity of Liquids*, IEEE Trans. on Instrumentation and Measurement, Vol. 49, Nr. 3, 2000
- [WIL-98] Linzey, W.; Turner, N.; Bruning, A.; Bemstein, B.:  
*Correlation of the Thermal History and Level of Oxidation with Field Failure in a Primary Distribution Cable Study*, Conference Record of the 1998 IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Arlington, Virginia, USA, June 7-10, 1998
- [ZUE-72] Zuev, J.:  
*Zerstörung von Polymeren unter der Einwirkung von aggressiven Medien*, Chimija Verlag, Moskau, 1972
- [ZYB-06] Zyball, A.:  
*Strahlungsenergie zur Modifikation von Kunststoffen – Industrielle Anwendungen der Bestrahlungstechnik*, in: *Strahlenvernetzte Kunststoffe*; Ehrenstein, G., Springer VDI Verlag, Düsseldorf, 2006

---

# NORMENVERZEICHNIS

- [ACEA] ACEA-Spezifikationen  
Association des Constructeurs Europeens d'Automobiles (Verband der Europäischen Automobilhersteller), 2009
- [ASTM D 3895] *Standard Test Method for Oxidative Induction Time of Polyolefins by Differential Scanning Calorimetry*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1980
- [DIN 16888] Bewertung der chemischen Widerstandsfähigkeit von Rohren aus Thermoplasten, Deutsches Institut für Normung e.V.; 1989
- [DIN 50035] Polymere Werkstoffe  
*Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien*, Deutsches Institut für Normung e.V.; 1989
- [DIN 51004] Thermische Analyse (TA)  
*Bestimmung der Schmelztemperaturen kristalliner Stoffe mit der Differenzthermoanalyse (DTA)*, Deutsches Institut für Normung e.V.; 1994
- [DIN 51005] Thermische Analyse (TA)  
*Begriffe*, Deutsches Institut für Normung e.V.; 1995
- [DIN 51006] Thermische Analyse  
*Thermogravimetrie (TGA), Grundlagen*  
Deutsches Institut für Normung e.V.; 1995
- [DIN 51007] Thermische Analyse  
*Differenzthermoanalyse (DTA), Grundlagen*  
Deutsches Institut für Normung e.V.; 1994
- [DIN 53756] Prüfung von Kunststoff-Fertigteilen  
*Lagerungsversuch bei chemischer Beanspruchung*, Deutsches Institut für Normung e.V.; 1974
- [DIN EN 228] Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Unverbleite Ottokraftstoffe:  
*Anforderungen und Prüfverfahren*, Deutsches Institut für Normung e.V.; 2009

- [DIN EN 590] Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Dieselkraftstoff:  
*Anforderungen und Prüfverfahren*, Deutsches Institut für Normung e.V.; 2009
- [DIN EN ISO 16017] *Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen / thermische Desorption / Kapillar-Gaschromatographie*, Deutsches Institut für Normung e.V.; 2003
- [DIN EN ISO 291] Kunststoffe  
*Normklimate für Konditionierung und Prüfung*, Deutsches Institut für Normung e.V.; 2006
- [DIN EN ISO 527-1] Kunststoffe  
*Bestimmung der Zugeigenschaften, Allgemeine Grundsätze*, Deutsches Institut für Normung e.V.; 1996
- [DIN EN ISO 527-2] Kunststoffe  
*Bestimmung der Zugeigenschaften, Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen*, Deutsches Institut für Normung e.V.; 1996
- [DIN ISO 1629] Kautschuk und Latices  
*Einteilung, Kurzzeichen*, Deutsches Institut für Normung e.V.; 2004
- [DIN ISO 1817] Elastomere  
*Bestimmung des Verhaltens gegenüber Flüssigkeiten*, Deutsches Institut für Normung e.V.; 2008
- [GS 95007-1] BMW Group Standard  
*Niederspannungsleitungen für Kraftfahrzeuge, einadrig, ungeschirmt mit dünnwandiger Isolierung, Anforderungen, Prüfungen*, BMW AG Normung, 2002
- [GS 95007-2] BMW Group Standard  
*Leistungen in Kraftfahrzeugen: Batterieleitungen, Anforderungen, Prüfungen*, BMW AG Normung, 2000
- [GS 95007-3] BMW Group Standard  
*Leistungen in Kraftfahrzeugen: Mantelleitungen, Anforderungen, Prüfungen*, BMW AG Normung, 1999
- [ISO 11357-6] Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC)  
*Part 6: Determination of oxidation induction time (isothermal OIT) and oxidation induction temperature (dynamic OIT)*, International Organization for Standardization, 2008
- [ISO 175] Plastics:  
*Methods of test for the determination of the effects of immersion in liquid chemicals*, International Organization for Standardization, 1999
- [ISO 6722] Road vehicles  
*60 V and 600 V single-core cables, Dimensions, test methods and requirements*, International Organization for Standardization, 2006
- [VDA-278] *Thermodesorptionsanalyse organischer Emissionen zur Charakterisierung von nichtmetallischen Kfz-Werkstoffen*, Verband der Automobilindustrie, 2002
- [VDE 0303-04] Bestimmungen für elektrische Prüfungen von Isolierstoffen  
*Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften*, VDE-Verlag GmbH, Berlin, 1992
- [VDE 0303-30] Prüfverfahren für Elektroisolierstoffe  
*Spezifischer Durchgangswiderstand und spezifischer*

- [VDE 0303-71] *Oberflächenwiderstand von festen, elektrisch isolierenden Werkstoffen,*  
VDE-Verlag GmbH, Berlin, 1993
- Trockene, feste Isolierstoffe  
*Prüfung der Lichtbogenbeständigkeit bei hoher Spannung und  
niedrigem Strom,* VDE-Verlag GmbH, Berlin, 1999